

KOMBINIERTES SCHADSTOFFMONITORING
Beiträge zu mehr Effizienz beim Schutz des
Verbrauchers vor Umweltchemikalien
in Lebensmitteln

Cyrill Dirscherl

Disbui. München

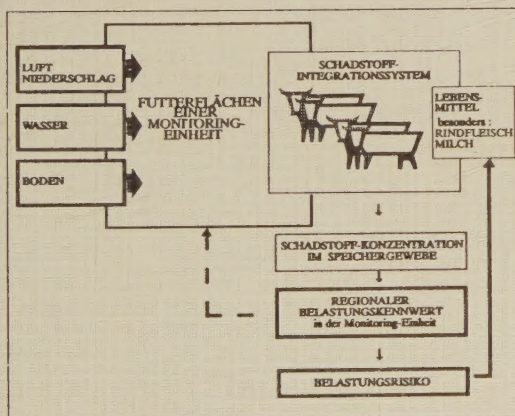
1989



Cyrrill Dirscherl

"KOMBINIERTES SCHADSTOFFMONITORING"

Beiträge zu mehr Effizienz beim Schutz des Verbrauchers
vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln



Kyrrill & Method Verlag

edition wissenschaft

K&M



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0028

Cyrill Dirscherl,

Kombiniertes Schadstoffmonitoring, Beiträge zu einem effizienteren Schutz
des Verbrauchers vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln, insbesondere in
Fleisch und Milch / von Cyrill Dirscherl. - München: Kyrill & Method Verlag 1989
1989 Kyrill & Method Verlag, Amalienstr. 15, 8000 München 2

Alle Rechte vorbehalten.

Gesamtherstellung: D. Gräbner, Dissertations- und Offsetdruckerei

ISBN 3-927527-09-2

Aus dem Institut für Hygiene und Technologie
der Lebensmittel tierischen Ursprungs
der Tierärztlichen Fakultät der Universität München
Lehrstuhl Professor Dr. Dr. h.c. L. Kotter

"KOMBINIERTES SCHADSTOFFMONITORING"

**Beiträge zu mehr Effizienz beim Schutz des Verbrauchers
vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der tiermedizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Cyrill Dirscherl
aus München

München 1988

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan : Univ.-Prof. Dr. M. Rüsse
Referent : Univ.-Prof. Dr. Dr.h.c. L. Kotter
Korreferent: Univ.-Prof. Dr. R. Schulz

Tag der Promotion: 24.Februar 1989

In Dankbarkeit meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

I	HINTERGRUND	
I.1	Schadstoffbetreffende Rechtsnormen in der Bundesrepublik Deutschland	1
I.2	Schadstoffbetreffende Rechtsnormen in verschiedenen Nationen und Organisationen	2
I.3	Optimierungsmöglichkeiten der Überwachung von Schadstoffgehalten in Lebensmitteln	4
II	SCHRIFTTUM	6
II.A	Übergang von Umweltchemikalien auf Lebensmittel tierischen Ursprungs am Beispiel der Schwermetalle Cadmium und Blei	7
II.A.1	Übergang von Schwermetallen aus dem Boden in die Futterpflanze am Beispiel von Cadmium und Blei	9
II.A.1.1	Geogene Ausgangsbelastung des Bodens	9
II.A.1.2	Schwermetalleintrag durch landwirtschaftliche Bodennutzung	11
II.A.1.3	Schwermetalleintrag auf landwirtschaftlich genutzte Flächen durch Wasserläufe	12
II.A.2	Übergang von Schwermetall-Immissionen in und an Futterpflanzen am Beispiel von Cadmium und Blei	13
II.A.3	Übergang von Schwermetallbelastung des Futters in den tierischen Organismus am Beispiel von Cadmium und Blei	16
II.A.3.1	"Carry-over" von Cadmium und der Langzeitspeicher Nierenrinde ..	17
II.A.3.2	"Carry over" von Blei und die Langzeitspeicher Knochen und Zahn.	18
II.B	Chemische Bindungsformen von Cadmium und Blei sowie deren Gewebeaffinitäten	23
II.C	Monitoring-Strategien	26
II.C.1	Monitoring-Ebene: "Verbraucherorientiert"	26
II.C.2	Monitoring-Ebene:"Ursachenorientiert"	27
II.D	Cadmium- und Bleikonzentrationen in Rindernieren nach gezielter Exposition (Fütterungsversuch) und unter üblichen Haltungsbedingungen (Monitoringansatz)	29

III	EIGENE UNTERSUCHUNGEN	32
III.A	Konzeptentwicklung: "Kombiniertes Schadstoffmonitoring"	33
III.A.1	Arbeitsmodell: Vergleich von Schadstoffexpositionen landwirtschaftlicher Produktionsräume von Lebensmitteln	33
III.A.1.1	Statistisches Verfahren	35
III.A.1.2	Steuerung der Aussageschärfe	35
III.A.2	Struktur und Varianz der Grundgesamtheit	36
III.A.3	Störgrößen	37
III.B	Praktische Untersuchungen zur Umsetzung des Konzeptes "Kombi- niertes Schadstoffmonitoring": - Schadstoffrepräsentanten: Cadmium und Blei - Speichergewebe: Niere	39
III.B.1	Standardisierung der Schwermetallanalytik im Probengut	39
III.B.1.1	Methodenwahl	39
III.B.1.1.1	Elektrochemische Bestimmungsmethoden	41
III.B.1.1.2	Atomabsorptionsspektrometrie	42
III.B.1.1.3	Solid Sample Zeeman Atomic Absorption Spectrometry als Methode der Wahl für die Routineanalytik: Schwermetallbestimmung ohne vorausgehende Matrixabtrennung	43
III.B.1.2	Überprüfung der analytischen Leistungsfähigkeit der SS-ZAAS	44
III.B.1.2.1	Wahl der Referenzmaterialien zur Durchführung des qualifizieren- den Methodenvergleiches	45
III.B.1.2.1.1	Wahl der Vergleichsgrundlage "Ermittelter Konzentrationswert"....	46
III.B.1.2.1.2	Überprüfung der Varianzhomogenität der Cadmium- und Bleimes- sungen in Referenzmaterial-Aliquoten unterschiedlicher Masse	46
III.B.1.2.2	Qualifizierender Methodenvergleich	47
III.B.1.3	Gewinnung analytischer Proben aus der Laborprobe "Rinderniere" unter Beibehaltung des in die Bestimmungstechnik transferierten Präzisionsniveaus	49
III.B.1.3.1	Anatomie der Rinderniere und abgeleitete Probenaufbereitungs- verfahren zur Überführung der Laborprobe in die Testprobe	51
III.B.1.3.2	Leistungsvergleich zwischen den einzelnen Probenaufbereitungs- verfahren	53
III.B.1.3.2.1	Testprobe: Mechanisch feinzerkleinerte Rinderniere	53
III.B.1.3.2.2	Testprobe: Rinden-Stückchen der Rinderniere	56
III.B.1.4	Absicherung der Richtigkeit der Cadmium- und Bleianalysen in der Testprobe "Nierenrindenaliquote (Rinderniere)"	60
III.B.1.5	Zusammenfassung der entwickelten Routinemethode: Materialien, Geräte und Durchführung	62

III.B.2	Standardisierung der Probennahme	64
III.B.2.1	Datenmaterial zur Orientierung über Einflußfaktoren, die als Störgrößen die Repräsentativität der Stichprobe gefährden können.	64
III.B.2.1.1	Festlegung des Probenherkunftsgbietes zur Minimierung des Einflusses des Faktors "Region"	64
III.B.2.1.2	Datenerhebung	69
III.B.2.1.2.1	Erhebung einzeltierspezifischer Daten	69
III.B.2.1.2.2	Erhebung von Belastungsdaten	72
III.B.2.1.2.2.1	Asservierung der linken Niere der Stichprobe "Rind"	72
III.B.2.1.2.2.2	Sicherung der Zusammengehörigkeit "Niere - jeweiliges Rind"	73
III.B.2.1.2.2.3	Bestimmung der Nierenbelastung mit Cadmium- und Blei	74
III.B.2.1.2.2.3.1	Materialien, Geräte und Durchführung	74
III.B.2.1.2.2.3.2	Qualitätskontrolle der Routineanalytik	74
III.B.2.2	Vorbereitung des Datenmaterials zur Analyse	76
III.B.2.2.1	Datenkörper	76
III.B.2.2.2	Erweiterung des Datenkörpers durch Hilfsgrößen	77
III.B.2.2.2.1	Hilfsgrößen "Leistungen" von Milch-, Fett und Proteinproduktion	77
III.B.2.2.2.2	Klassenbildung für die Merkmalsausprägungen "Milchleistungsparameter (MIKG, FEKG, PROKG - LLMI, LLFE, LLPRO) und "Alter" (ALTER)	78
III.B.2.2.2.3	Hilfsgröße "diskretisiertes Alter" (ALTD)	79
III.B.2.2.2.4	Hilfsgröße "Subregion" (S)	79
III.B.2.3	Explorative Datenanalyse zum Erkennen von Einflußfaktoren	80
III.B.2.3.1	Deskriptive Darstellung der Datenkörpers	81
III.B.2.3.2	Exploration des Störpotentials der nominal skalierten Variablen "Rasse" (RASSE) und "Futterzusammensetzung" (FZ)	84
III.B.2.3.3	Weiterführung der Exploration im reduzierten Datenkörper: Die metrisch skalierte Variable "Alter" und "Milchleistungsparameter" als Einflußfaktoren	87
III.B.2.3.3.1	Ausgangsposition	87
III.B.2.3.3.1.1	Deskriptive Darstellung des reduzierten Datenkörpers	87
III.B.2.3.3.1.2	Versuch zur Verifizierung der Arbeitshypothese: "Innerhalb des Referenzgebietes sind die Cadmium- und Blei-Expositionen gleichmäßig ausgeprägt"	89
III.B.2.3.3.2	Analysenstrategie	91
III.B.2.3.4	Korrelationsanalysen	92
III.B.2.3.5	Einzeluntersuchung	94
III.B.2.3.5.1	Alter	94
III.B.2.3.5.1.1	Abhängigkeitsanalyse	94
III.B.2.3.5.1.2	Residuenanalyse	95
III.B.2.3.5.2	Milchleistungsparameter	96
III.B.2.3.5.2.1	Durchschnittliche Jahres-Milchleistung	96
III.B.2.3.5.2.1.1	Durchschnittliche Jahres-Milchleistung (MIKG) - als Repräsentant der Milchleistungsparameter	96
III.B.2.3.5.2.1.2	Abhängigkeitsanalyse	97
III.B.2.3.5.2.1.3	Korrelationsanalyse unter Partialisierung des gemeinsamen Alterseinflusses	99
III.B.2.3.5.2.2	Lebens-Milchleistung (LLMI, LLFE, LLPRO)	101
III.B.2.3.6	Absicherung der Einflußfaktoren ALTER und MIKG	102

III.B.2.4	Abgeleitete Probennahme-Strategie	104
III.B.2.4.1	Auswahlkriterien für die geeignete Schicht innerhalb der Population "zu schlachtende Milchkühe"	104
III.B.2.4.2	Beispielhafte Darstellung der Auswirkung der vorgeschlagenen Probennahme-Strategie am vorhandenen Datenmaterial	105
III.B.2.4.3	Schätzung des Mindest-Stichprobenumfanges	106
 III.B.3	 Erweiterung des Probensatzes : Indikatorgewebe Rinder-Zahn	 107
III.B.3.1	Eignung von "Rinder-Zahn" als Laborprobe	108
III.B.3.1.1	Überprüfung der Probenvorbereitungs-Technik "Mahlen"	108
III.B.3.1.2	Richtigkeit der Analyse	111
III.B.3.1.3	Übereinstimmende Bleikonzentrationen in linkem und rechtem Rinder-Caninus	113
III.B.3.2	Eignung des Rinder-Caninus als Indikator regionaler Blei-belastung	113
III.B.3.2.1	Untersuchung unterschiedlich exponierter Probenkollektive "Milchkühe": Bayerisches Alpenvorland - Argentinische Pampa	113
III.B.3.2.2	Ergebnisse	114
 III.B.4	 Umsetzung der Informationen aus regionaler Schadstoffüberwachung in effiziente Verbraucherschutzmaßnahmen für den Bereich "Fleischhygiene"	 115
III.B.4.1	Notwendigkeit von analytischen Schnellverfahren für effizienten Vollzug von Verdachtsuntersuchungen am Ort der Fleischgewinnung	115
III.B.4.2	Entwicklung eines Schnellverfahrens zur Bestimmung der Cadmium- und Bleikonzentrationen in tierischen Geweben	115
III.B.4.2.1	Materialien und Geräte	116
III.B.4.2.2	Durchführung	117
III.B.4.2.3	Eignung der aufgelösten Probe für die Atomabsorptionsspektrometrie	118
III.B.4.2.3.1	Aliquotisieren der Probenlösung	118
III.B.4.2.3.2	Signalverlauf bei Cadmium- und Bleimessungen	119
III.B.4.2.3.3	Analytische Richtigkeit des Schnellverfahrens	122
 IV	 DISKUSSION	 123
IV.1	Analytische Qualitätskontrolle - Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Spurenelement-Analysendaten	124
IV.2	"Schätzung der Schadstoff-Exposition landwirtschaftlicher Produktionsräume" - eine Alternative zur Durchführung von Schadstoffüberwachung in einzelnen Lebensmitteln	125

IV.3	Abgrenzung des eigenen Konzeptes "Kombiniertes Schadstoff-monitoring" von anderen Monitoring-Modellen	128
IV.4	Validierung des entwickelten Konzeptes	132
IV.5	Erweiterung des Überwachungssystems	133
IV.5.1	Erweiterung des zu überwachenden Raumes	133
IV.5.2	Erweiterung des zu überwachenden Schadstoffspektrums	133
IV.6	Schnellmethode	134
V	AUSBLICK	136
VI	ZUSAMMENFASSUNG	137
VII	SUMMARY	138
VIII	LITERATURVERZEICHNIS	139
ANHANG		160
Anhang 1:	Exkurs: Referenzmaterial	160
Anhang 2:	Homogenitätsprüfung	164
Anhang 3:	Entwicklung eines "Weichgewebe-Zerhackers" zur mechanischen Feinzerkleinerung der Rinderniere unter dem Aspekt der Minimie- rung von Sekundärkontamination	166
Anhang 4:	Datenkörper und Zwischenergebnisse der explorativen Datenanalyse..	169
Anhang 5:	Herstellung des Referenzmaterials "Rinder-Zahn"	178

I HINTERGRUND

I.1 Schadstoffbetreffende Rechtsnormen in der Bundesrepublik Deutschland

Die Festsetzung von zulässigen Schadstoff-Höchstgehalten für das Grundnahrungsmittel Fleisch wird seit langem gefordert. In der Neufassung des Fleisch-Hygienegesetzes (FIHG) vom 24.02.1987 (N.N., 1987 a) wurde dieser lebensmittelhygienische Aspekt allgemein angesprochen, und die Fleischhygiene-Verordnung (FIHV) vom 30.10.1986 (N.N., 1986 a) nennt für die Umweltkontaminanten Cadmium und Blei Höchstgehalte, bei deren Überschreitung die Gewebe "zum Genuß für Menschen untauglich" sind. Sie dürfen "als Lebensmittel nicht in den Verkehr gebracht werden" (N.N., 1987 a).

Einen weiteren Schritt zu mehr Rechtssicherheit im Bereich der Gesundheitsprophylaxe für den Konsumenten soll die geplante Schadstoff-Höchstmengenverordnung (SHmV) bringen, die auf § 9 Abs. 4 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetzes (LMBG) bezogen werden soll (N.N., 1988 a). Für die Schadstoffe, die ohne Zutun des Lebensmittelherstellers aus der Umwelt in und auf Lebensmittel gelangen können, sollen darin Höchstgehalte festgesetzt werden. Die Legislative will nicht nur die Belastungsentwicklung registrieren, sondern versucht auch, Belastungsursachen festzustellen und diese einzudämmen. Die Reihe der sogenannten "Stoffgesetze", wie sie beispielsweise im Pflanzenschutz- und Düngemittelrecht, im Arzneimittel- und Lebensmittelrecht, im Arbeits-, Immissions-, Wasser- und Abfallschutzrecht schon bestanden, wurde mit der Verabschiedung des Gesetzes zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (ChemG) (N.N., 1980) komplettiert. Dieses Gesetz erlaubt eine Kontrolle über Umweltverträglichkeit und potentielle Toxizität insbesondere von neu zuzulassenden Stoffen.

I.2 Schadstoffbetreffende Rechtsnormen verschiedener Nationen und Organisationen

Wegen ansteigender Schadstoffexposition wird der Handlungsbedarf weltweit erkannt. Die Datenbank der Europäischen Gemeinschaften "Environmental Chemicals Data and Information Network" (ECDIN) zeigt, daß in 27 Ländern bezüglich Cadmium, Blei und Quecksilber, den sogenannten "a priori toxischen Elementen" (NÜRNBERG,1979), bereits Normen erlassen sind. Eine Spitzenstellung nehmen die USA mit 27 bis 45 Bestimmungen je Element ein, dicht gefolgt von den Europäischen Gemeinschaften mit 17 bis 27 (Tabelle 1).

Tabelle 1. Übersicht über die Länder und Organisationen, die Reglementierungen für die potentiell toxischen Elemente Cd, Pb und Hg erlassen haben, sowie deren Anzahl

Land / Organisation	Cd	Pb	Hg	Land / Organisation	Cd	Pb	Hg
Argentinien	1	12	3	Japan	6	8	7
Australien	1	1	1	Kenia	-	2	1
Belgien	1	2	1	Mexiko	3	-	3
Bulgarien	-	-	1	Norwegen	-	-	1
CEMEA	1	1	1	Polen	-	1	1
England	6	16	19	Portugal	-	-	1
EG	17	27	22	Rumänien	-	1	1
FAO/WHO	1	3	1	UdSSR	3	7	10
BRD	11	18	13	Schweden	5	4	5
Finnland	1	1	1	Schweiz	1	2	1
DDR	11	1	1	Niederlande	1	1	1
Ungarn	-	1	2	Togo	-	-	1
Indien	-	3	2	Tschechoslowakei	7	12	7
IMO	-	-	1	United Nations	1	1	5
Italien	1	1	1	USA	27	45	31
Jugoslawien	-	2	1				

(Quelle: CEC-Datenbank ECDIN: IRPTC-LEGAL-FILE)

- CEMEA : Council for Mutual Economic Association
EG : Europäische Gemeinschaften
FAO/WHO: Food and Agricultural Organization/World Health Organization
IMO : International Maritime Organization
BRD : Bundesrepublik Deutschland
DDR : Deutsche Demokratische Republik

Die einzelnen Bereiche, für die Regelungen bezüglich der Elemente Cadmium, Blei und Quecksilber getroffen sind, zeigt Tabelle 2.

Eine große Anzahl dieser Regelungen betrifft allein Umwelt, Futter- und Lebensmittel. Dies dokumentiert die große Bedeutung, die diesen als Expositionsquelle zugemessen wird.

Tabelle 2. Übersicht über die Anzahl der vorhandenen Reglementierungen für potentiell toxische Elemente in verschiedenen Bereichen

Bereich	Cd	Pb	Hg	Bereich	Cd	Pb	Hg
Luft	25	48	33	Gebrauch/Umgang	6	15	25
Wasser	35	36	37	Gebrauchsgüter	6	19	8
Boden	-	3	1	Kennzeichnung	6	12	17
Sediment	-	1	-	Handel	3	7	10
Futtermittel	-	1	2	Import	1	1	1
Lebensmittel	12	31	21	Export	1	1	1
ADI-Richtlinien	2	2	2	Verpackung	2	8	15
Abfall	14	14	15	Lagerung	-	3	4
Produktion	1	2	-	Transport	1	3	8
Beseitigung	1	1	2	Klassifizierung	3	5	5
Exposition	2	11	2	- Prioritätenlisten			
- Umwelt/Arbeitsplatz							

(Quelle: CEC-Datenbank ECDIN: IRPTC-LEGAL-FILE)

1.3 Optimierungsmöglichkeiten der Überwachung von Schadstoffgehalten in Lebensmitteln

Mit dieser Arbeit sollte ein Konzept für effizienteren Verbraucherschutz im Sinne einer Begrenzung von Schadstoffen in Nahrungsmitteln erarbeitet werden.

Eine repräsentative stichprobenartige Kontrolle der Gehalte an Umweltchemikalien in verkaufsfertigen Lebensmitteln übersteigt die Leistungsfähigkeit der Überwachungs-institutionen. Deswegen wird unter dem Tenor "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" wird ein Modell entwickelt, das erlaubt die Überwachungskapazitäten gezielt einzusetzen.

Für diese Arbeit wurden Cadmium und Blei als potentiell toxische und derzeit besonders umweltrelevante Elemente bzw. "Schadstoffe" ausgewählt; fortan wird der Ausdruck "**Schadstoff**" vereinfachend für "Gehalte an potentiell toxischen Umwelt-chemikalien" gebraucht.

Die Schadstoffkontrolle in Lebensmitteln soll mit einem in den Produktionsraum vorgelagerten "**Monitoring**" erreicht werden. Gemäß der gemeinsamen Definition von World Health Organization (WHO) und Food and Agricultural Organization (FAO) bedeutet Monitoring "die Entwicklung eines Systems von sich wiederholenden Beobachtungen, Messungen und Auswertungen an zufällig ausgewählten Proben, das ein festgelegtes Ziel erreichen läßt" (FAO/WHO, 1975).

Für dieses Monitoring-Stadium sind insbesondere die folgenden Instrumente zu entwickeln:

1. "Routinefreundliche chemische Analysenmethoden" zur Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen
2. "Probennahme-Strategie", um repräsentative Aussagen zu erreichen
3. geeignete "Datendokumentation und -analyse"

Dadurch, daß Rinder als Integrationssystem der Schadstoffkontamination von landwirtschaftlichen Produktionsräumen eingesetzt werden, liegt es nahe die Belastungsinformationen direkt auf Rindfleisch und Milch zu beziehen, angestrebt ist aber die generelle Abschätzung der Kontaminationsgefahr für dort produzierte Lebensmittel.

Für den Fall, daß sich aus dem Monitoring besonderer Kontaminationsverdacht ergibt, werden Schnellverfahren zum Nachweis der Schadstoffgehalte gebraucht, um die aktuelle Belastung in den einzelnen Nahrungsmittelchargen zu bestimmen und danach ihre Genußtauglichkeit zu beurteilen.

Zur Bestimmung der Cadmium- und Bleibelastungen von Schlachtkörpern wird eine Schnellmethode entwickelt werden, die "ad-hoc"-Feststellung auch vor Ort, z.B. an Schlachthöfen, ermöglicht.

II SCHRIFTTUM

II. A

Der Transfer von Umweltchemikalien aus Luft, Wasser und Boden auf und in Futterpflanzen, dadurch in den Rinderorganismus sowie dort ihre Verteilung in die einzelnen Gewebe wird beispielhaft an den Elementen Cadmium und Blei belegt. Diese Literaturstudie soll verdeutlichen, daß auch Grundnahrungsmittel tierischen Ursprungs "Umweltsektoren" sind.

II. B

Literaturquellen werden dahingehend analysiert, ob verschiedene Cadmium- und Bleiverbindungen unterschiedlichen Gewebetropismus zeigen. Da bisher bei Fütterungsversuchen mit Rindern vorrangig auf die applizierte Schwermetallmenge geachtet wurde, liefert dieser Ansatz nicht mehr als Hinweise.

II. C

Es werden die bisher entwickelten Ansätze zur Überwachung von Gehalten an Umweltchemikalien in Muskulatur, Leber und Niere von Rindern referiert und kommentiert.

II. D

Tabellarisch werden statistische Kenngrößen der Ergebnisse (Konzentrationsdurchschnitt, Standardabweichung, Anzahl der Beobachtungen) von Versuchen zusammengefaßt, bei denen Rindern definierte Mengen Cadmium oder Blei oder kontaminiertes Futter verabreicht wurde. Ebenfalls werden Monitoringansätze, die unter anderem die Cadmium- und Bleibelastungen von Rindernieren erfassen, einbezogen. Die Angabe des Variationskoeffizienten soll die Abhängigkeit der Meßwertstreuung vom Versuchsansatz belegen.

II. A Übergang von Umweltchemikalien auf Lebensmittel tierischen Ursprungs am Beispiel der Schwermetalle Cadmium und Blei

Durch verschiedene menschliche Aktivitäten werden Elemente und Verbindungen freigesetzt. Sie erlangen dann als Umweltchemikalien Bedeutung, wenn sie in einer Menge auftreten, in der sie oder ihre Folgeprodukte vom Menschen unbeabsichtigt aufgenommen werden (N.N., 1971).

Nach dem 1971 von der Bundesregierung verkündeten Umweltprogramm sind Umweltchemikalien "Stoffe, die durch menschliches Zutun in die Umwelt gebracht werden und in Mengen oder Konzentrationen auftreten können, die geeignet sind, Lebewesen, insbesondere den Menschen, zu gefährden. Hierzu gehören chemische Elemente oder Verbindungen organischer oder anorganischer Natur, synthetischen oder natürlichen Ursprungs. Das menschliche Zutun kann unmittelbar oder mittelbar erfolgen, es kann beabsichtigt oder unbeabsichtigt sein ..." (N.N., 1971).

Schematisch läßt sich der Umweltbereich in Luft, Wasser und Boden aufteilen. Im ersten Teil der Literaturübersicht werden diese Teilbereiche als Quellen dargestellt, aus denen Umweltchemikalien in die Nahrungskette übertreten können (Abb. 1).

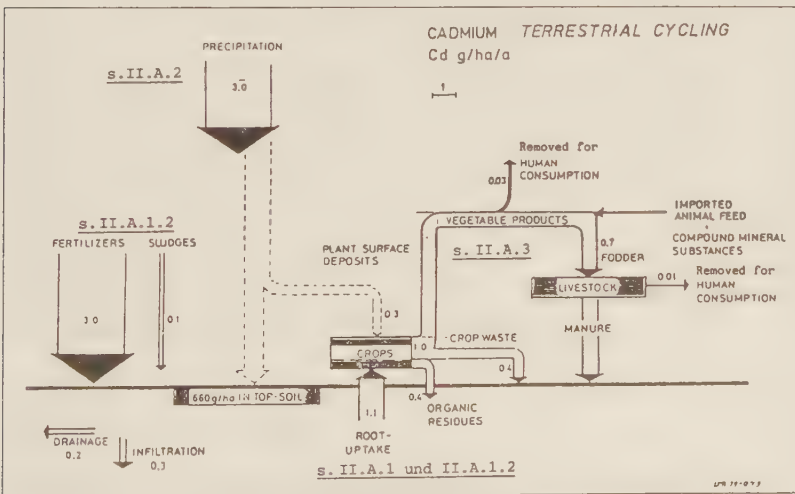


Abbildung 1. Cadmiumströme in der Umwelt, Versuch einer Massenbilanz
(modifiziert; nach KORTE, 1984)

Für die Belastung tierischer Nahrungsmittel mit Schadstoffen nimmt die Futterpflanze eine zentrale Rolle ein, wobei es wesentlich ist, die Übergangsmechanismen auf die Pflanze zu kennen (Abb. 1).

Die Bioakkumulation begünstigt den Übergang von Stoffen aus dem Futter in den Organismus, sie ist die Fähigkeit des Organismus, Stoffe, die er benötigt, bevorzugt aufzunehmen. Der Organismus akkumuliert allerdings auch Schadstoffe, wenn diese den erwünschten Stoffen chemisch verwandt (z.B. Pb dem Ca) oder ein gefährliches Isotop (z.B. ^{131}J) sind. Der Begriff "Carry over" wurde für "Schadstoffübergänge in Lebenszyklen der Biosphäre" reserviert, dabei werden ein direkter Schadstoffübergang (z.B. aus der Atemluft) und ein indirekter über die Nahrung unterschieden (HECHT, 1984).

II. A. 1 Übergang von Schwermetallen aus dem Boden in die Futterpflanze am Beispiel von Cadmium und Blei

Für die Schwermetallgehalte in Pflanzen spielt schon deren Konzentration im Boden eine gewisse Rolle. Pflanzen nehmen bioverfügbare Schwermetalle aus dem Boden über die Wurzeln auf und transportieren sie in die vegetativen und generativen Teile (GUTSER und AMBERGER, 1983).

Der direkte Übergang von Schwermetallen aus dem Boden in die Pflanzen wird durch Barrieren erschwert. Ein Großteil der Schwermetallfracht im Boden ist nicht pflanzenverfügbar. Der pflanzenverfügbare Anteil - Ionen oder lösliche organische Komplexe - wird durch eine Vielzahl von bodenchemischen Bedingungen bestimmt, vor allem durch Acidität, Redoxpotential, Gehalte an organischer Substanz, an Tonmineralien und an CaCO_3 ; Einflußfaktoren sind auch Niederschläge und das Wasserretentionsvermögen des Bodens (BERROW und BURRIDGE, 1984).

Weitere Schutzbarrieren befinden sich in der Pflanze; eine Sperre zwischen Wurzel und Sproß vermindert den Weitertransport von Schwermetallen. Diese Barrierenwirkung ist bei Cruciferen effizienter als bei Gramineen, für Blei stärker als für Cadmium. Eine gewisse Sperre wird auch zwischen vegetativen und generativen Pflanzenteilen beschrieben, wonach Blei und Cadmium in den vegetativen Anteilen in geringeren Konzentrationen vorkommen (GUTSER und AMBERGER, 1983).

Mit der Aufnahme von Bodenpartikeln werden die darin enthaltenen Schwermetalle vom Tier direkt aufgenommen. SCHENKEL (1986) faßt Arbeiten zusammen, die berichten, daß Wiederkäuer Erdpartikel entweder beim Weidegang oder über solches Futter aufnehmen, das bei der Gewinnung verschmutzt wurde. THORNTON und ABRAHAMS (1983) schätzen, daß 9-80 % der Bleimenge, die Rinder aufnehmen, aus Erdpartikeln stammen. SCHENKEL (1984) hat die Verfügbarkeit dieses Elements aus verfütterter Erde nachgewiesen.

CROßSMANN et al. (1978) stellten fest, daß Ackerfuttermittel und deren Silagen stärker cadmiumbelastet sind als andere pflanzliche Futtermittel.

II.A.1.1 Geogene Ausgangsbelastung des Bodens

Böden haben eine natürliche Grundbelastung an Schwermetallen, die von den Ausgangsmaterialien der Bodenkrume abhängt. Mit den Gehalten an Schichtsilikaten, Schwermineralien, Kalifeldspaten und Oxihydroxiden steigen die geogen bedingten

Schwermetallkonzentrationen. Quarze und Karbonate haben im allgemeinen verdünnende Wirkung. In den nördlichen Kalkalpen kann es allerdings durch Karbonatauflösung zu Cadmianreicherungen kommen (RUPPERT und SCHMIDT, 1987).

In den Bodenschichten über Gängen mit bleihaltigem Erz wies DAVIES (1973) erhöhte Bleikonzentrationen nach, was die Existenz geogener Eintragsquellen belegt.

Wenn Flächen um aufgelassene Minen wieder landwirtschaftlich genutzt werden, können zurückliegende Bergwerksaktivitäten Gefahrenquellen sein. Schwermetalle aus Abraum und Halden können die Böden kontaminieren. Beispiele hierfür sind das Gebiet um die Bleihütte Mechernich (KREUZER et al., 1979) und die historischen Bergbaugebiete Cardiganshire und Tamar Valley (DAVIES, 1973).

Die Bleigehalte von Böden werden als wenig bedrohlich eingeschätzt, da diesem Element prinzipiell nur geringe Mobilität zugeschrieben wird. CRÖSSMANN und MICHELS (1983) schätzen, daß nur 5 % des im Boden vorhandenen Bleis pflanzenverfügbar sind. Davon wiederum speichern die Wurzeln den größten Anteil. So sehen die Autoren bei Grünlandnutzung von Böden, die mit 100 mg Pb/kg und darüber belastet sind, kein erhöhtes Risiko durch Bleieintrag in die Nahrungskette.

Die durchschnittliche Bleikonzentration landwirtschaftlich genutzter Böden in der Bundesrepublik Deutschland liegt bei 16 mg/kg (ZEBS, 1980). Von Grünlandflächen im Märkischen Kreis des Regierungsbezirks Arnsberg in Nordrhein-Westfalen wurden Bodenbleigehalte zwischen 0 und 50 mg/kg ermittelt (CRÖSSMANN und MICHELS, 1983).

Nach der Klärschlammverordnung darf auf Böden kein Klärschlamm aufgebracht werden, wenn im (lufttrockenen) Boden selbst bereits 100 mg Pb/kg vorliegen (N.N., 1982). Die vorgeschriebene Analytik scheint den Aspekt "Verfügbarkeit" dadurch in gewisser Weise berücksichtigen zu wollen, daß die Bodenprobe zwar unter drastischen Bedingungen extrahiert wird, dann aber nur dieser analysiert wird.

Pflanzliche Futtermittel enthalten durchschnittlich 2-3 mg Pb/kg Trockenmasse (TM), wenn lokale Emittenten fehlen; dieser Bleispiegel wird auf ubiquitäres Vorkommen des Elements und geringe Selektivität der Pflanze zurückgeführt (HEESCHEN und BLÜTHGEN, 1981).

Dagegen zeigt sich unter Extrembedingungen deutlicher Belastungsanstieg in Futterpflanzen. Es werden Konzentrationen für Futterrationen, bestehend aus Pflanzen, die auf stark bleihaltigen Böden angebaut wurden, von 35,7 - 63,7 mg Pb/kg TM gefunden (KREUZER und KRACKE, 1978).

Cadmiumgehalte in Böden sind wegen der vergleichsweise größeren Mobilität dieses Elements ein größeres Risiko (CRÖSSMANN und MICHELS, 1983). Cadmiumverbindungen sind leichter wasserlöslich als Bleiverbindungen. Die Aufnahme des Cadmiums über Wurzeln haben PAGE et al. (1981) nachgewiesen; die Versuchsbedin-

gungen waren so gewählt, daß Blattabsorption als Eintrittspforte ausgeschlossen ist. Die Autoren fanden in Wurzeln höhere Cadmiumkonzentrationen als in Blättern, in diesen wiederum höhere Konzentrationen als in generativen Pflanzenteilen.

In Böden sind im allgemeinen Cadmiumgehalte von 0,01 - 0,2 mg/kg TM zu erwarten (LITTLE und MARTIN, 1972; COTTENIE, 1981).

CROSSMANN und MICHELS (1983) stufen Böden erst ab einer Cadmiumkonzentration von 1 mg/kg TM als "erhöht belastet" ein. Nach der Klärschlammverordnung darf auf Böden kein Klärschlamm aufgebracht werden, wenn im (lufttrockenen) Boden selbst bereits 3 mg Cadmium /kg vorliegen.

Im Märkischen Kreis enthalten 3 % der Böden mehr als 3 mg Cd/kg; in 62 % der Bodenproben wurden weniger als 1 mg/kg festgestellt.

0,1-1,0 mg Cd/kg TM werden für Pflanzen als Orientierungswert angegeben, die in Umgebungen ohne offensichtliche Kontaminationsquellen wachsen. Es wird vermutet, daß das Cadmiumrückhaltevermögen von Böden lokal überschritten ist und Cadmium leichter an Pflanzen abgegeben oder ausgewaschen wird, wenn höhere Werte gefunden werden (CROSSMANN, 1986).

II.A.1.2 Schwermetalleintrag durch landwirtschaftliche Bodennutzung

Die Folgen landwirtschaftlicher Bodennutzung sind u.a. "spezifische stoffliche Eingriffe" wie Zufuhr von mineralischen und organischen Düngern sowie von Pflanzenschutz- und Pflanzenbehandlungsmitteln (N.N., 1988 b).

Durch Verwendung von Phosphatdüngern werden nach Schätzungen des Umweltbundesamtes (UBA, 1981) jährlich 65 t Cd in die Böden der Bundesrepublik Deutschland eingebracht. Daraus wird ein jährlicher Cadmиеintrag von durchschnittlich 3-5 g/ha geschätzt. Diese Menge stimmt mit dem aerogenen Cadmиеintrag überein (UBA, 1981). Die Cadmiumgehalte phosphorhaltiger Mineraldünger sind in Abhängigkeit vom Rohphosphat stark unterschiedlich. Die höchsten Cadmiumgehalte weisen einsatzfertige weicherdeige Rohphosphate auf. Mineraldünger, die industriell aufgeschlossene Phosphate enthalten, sind durchwegs geringer belastet (SAUERBECK und RIETZ, 1980).

Weitere 13 t Cd werden jährlich über Klärschlammaufbringung in die bundesrepublikanischen Böden eingebracht (UBA, 1981). DORN (1979) zieht die Aufnahme von Schwermetallen durch mit Klärschlamm verunreinigte Futterpflanzen in Betracht. Die intestinale Resorption von Schwermetallen aus Klärschlämmen ist erwiesen (KIENHOLZ et al., 1979; JOHNSON et al., 1981). Nach BERTRAND et al. (1981)

erhöht wiederholtes "Beaufschlagen" von Weiden mit Klärschlamm die Schwermetallkonzentrationen im darauf gewonnen Grünfutter; der Anstieg hängt von der aufgebrauchten Klärschlammenge ab. Mastbullen, die auf diesen Weiden gehalten wurden, zeigten in Geweben erhöhte Spiegel der untersuchten Elemente.

Die Anwendung anorganischer Pestizide auf Schwermetallbasis wie Bleiarsenat (ELFVING, 1978) und Cadmate (WRIGHT et al., 1977) stellen weitere Bodenbelastungen im Rahmen landwirtschaftlicher Bodennutzung dar.

Der ständige Schwermetalleintrag und die kontinuierliche Akkumulation im Boden, der als Produktionsgrundlage für Nahrungsmittel nicht beliebig ersetzbar ist, wird als Gefahr gesehen. Für Dänemark errechnen TJELL et al. (1980), daß durch die kontinuierliche Cadmiumzufuhr eine Steigerung des Bodengehaltes von jährlich 0,6 % zu erwarten ist. Wenn proportionaler Anstieg der Cadmiumgehalte in Lebensmitteln vorausgesetzt wird, die auf diesen Böden hergestellt werden, befürchten die Autoren, daß sich die Verbraucherbelastung in gut 100 Jahren dem maximal zulässigen Aufnahmewert (WHO, 1972) nähert. M.E. stellt sich vor allem die Frage, ob nicht wenigstens auf Klärschlamm als Dünger verzichtet werden kann.

II.A.13 Schwermetalleintrag auf landwirtschaftlich genutzte Flächen durch Wasserläufe

Oberflächengewässer zählen mit zu den Haupttransportmitteln im Kreislauf der Elemente auf der Erdoberfläche. Schwermetallbelastete Abwässer aus Ballungsräumen und Industrieanlagen gelangen ohne oder nach einer nicht quantitativen Klärung in die Flüsse; Verwitterungsprodukte befinden sich suspendiert oder gelöst im Flußwasser. Auf diesem Wege werden jährlich etwa $8,9 \times 10^9$ t suspendierte und $3,6 \times 10^9$ t gelöste Materie dem Ozean zugeführt (WEDEPOHL, 1984). Der fluviale Eintrag ökotoxisch relevanter Metalle belastet wegen des Staus hauptsächlich Ästuar- und Küstengewässer (MART und NÜRNBERG, 1984).

In Flüssen sind die Cadmiumgehalte im allgemeinen gering ($< 0,1$ g/L; MARTIN et al., 1980). Dagegen hat anthropogene Bleiimmission jedoch zu deutlicher Erhöhung der Bleigehalte von Oberflächengewässern geführt; von PATTERSON (1965) wird für Seen und Flüsse ein Bleigehalt zwischen 1 und 10 mg/L angegeben.

KREUZER et al. (1979) bestimmten die Cadmium- und Bleikonzentrationen in Geweben von Tieren, die auf Flächen gehalten wurden, welche in Überschwemmungsgebieten von Bächen liegen, die stark bleihaltige Böden entwässern. Abgeschwemmte

bleihaltige Sande und Schotter bleiben nach der Überflutung zurück, sie kontaminieren den Boden und die Futterpflanzen. Die ermittelten Konzentrationswerte in Lebern und Nieren von Rindern lagen höher als die von Vergleichstieren aus unbelasteten Gebieten. In der Muskulatur waren die Belastungsunterschiede weniger deutlich.

MERKEL und KÖSTER (1981) berichten über die Belastung mit Zink, Blei, Cadmium und Kupfer von Grünlandstandorten, die gelegentlich von den Flüssen Oker, Innerste, Aller und Leine überflutet werden, die Gebiete entwässern, auf denen sich stillgelegte erzverarbeitende Betriebe befinden. Bei Rindern, die auf diesen Flächen gehalten wurden, traten Bleivergiftungen auf. Auch Schäden an Acker- und Grünpflanzen wurden beobachtet. Die Autoren berichten über Spitzenwerte von 5000 mg Zink, 200 mg Cadmium, 4000 mg Blei sowie 650 mg Kupfer pro 1000 mL Okertal-Boden; mit zunehmender Entfernung vom Harz nehmen diese Werte ab, was nicht ausschließt, daß im Falle eines Staus - wie in Ästuarien - Konzentrationserhöhungen wieder möglich sind.

II.A.2 Übergang von Schwermetall-Immissionen in und an Futterpflanzen am Beispiel von Cadmium und Blei

Aerogener Schadstofftransport verursacht weiträumige Verfrachtung und erzeugt so Belastungen auch fern vom Ort der Emission. Für die Schwermetalle Cadmium und Blei, die zu den "atmosphilen Elementen" gerechnet werden (STUMM und KELLER, 1984), ist dies ein wichtiger Verbreitungsweg.

Cadmium und Blei können aus natürlichen Quellen sowie durch anthropogene Aktivitäten in den Metallkreislauf eingeschleust werden. Der Eintrag aus natürlichen Quellen wie Gesteinserosion, Vulkanismus und Buschfeuer ist im Vergleich zur anthropogenen Emission gering. Der Schwermetalleintrag in die Atmosphäre, der durch Nutzung fossiler Energielieferanten, durch Verkehr und mit Produktion und Gebrauch von Gütern verbunden ist, ist gewaltig. PATTERSEN und SETTLE (1986) schätzen einen jährlichen industriell bedingten Eintrag von 300 000 t Blei, dagegen sind natürliche Emissionen vernachlässigbar klein. Die Autoren setzen für vulkanischen Eintrag und Belastung durch Staubentstehung je 1 400 t an.

Die in die Atmosphäre emittierten Metalle Cadmium und Blei werden vorwiegend an Staubpartikel adsorbiert und als Schwebstaubteilchen mit Winden verfrachtet (MART und NÜRNBERG, 1984). Die ökotoxischen Metalle gelangen mit Regen oder Staubbiederschlag zurück auf Gewässer, Böden und Pflanzenoberflächen.

NGUYEN et al. (1979) schätzen, daß mehr als 90 % der Spurenmetalle in den Wassertropfen der Wolken (Aerosolen) in gelöster Form vorliegen. Dieser Anteil wird ausge-

regnet. Niederschläge nehmen aber auch schwermetallhaltige Partikel mit, die unterhalb der Wolkendecke schweben. Der "wash out" stellt in hochindustrialisierten Ländern den wichtigsten Rückflußmechanismus für die ökotoxischen Metalle Cadmium, Blei, Kupfer und Zink dar (FACCHETTI und GEISS, 1982; VALENTA et al., 1984).

Verschiedene Autoren zeigen, daß in Wolken- oder Nebelwasser gelöste Stoffe von Blattoberflächen aufgenommen werden können (GUTSER und AMBERGER, 1983; FAULSTICH et al., 1987). So stellt ULRICH (1984) diese "Interzeptionsdeposition" als wichtigsten Vorgang beim Eintrag von Luftverschmutzungen in den Wald dar. Nadel- bzw. Blattoberflächen filtern aus Aerosolen und Tröpfchen Schwermetalle.

Bei der "Trockendeposition" sinken schwerere Staubpartikel ab. Die Aufnahme von Cadmium und Blei aus diesen Partikeln über Blattoberflächen ist beschrieben (IMPENS und PIRET, 1981). HARMSSEN (1977) hat diesen direkten Übergang mit Radiotracer verfolgt. Futterpflanzen werden i.d.R. nicht gewaschen, so daß nicht nur ins Pflanzengewebe eingedrungene Stoffe, sondern auch die oberflächlich haftenden von Bedeutung sind. Spezifische Eigenschaft der jeweiligen Pflanzenart wie Wuchsform und Oberflächentopographie beeinflussen das Haften von Kontaminanten (KÄFERSTEIN und KLEIN, 1980).

Es kommt auch im Boden zur Schwermetallimmission, so daß Pflanzen über die Wurzeln indirekt exponiert sind. Die von der Pflanze aus der Umwelt resorbierten Metallmengen sind neben dem Angebot auch von der Pflanzenart abhängig; auch individuumspezifische Unterschiede werden diskutiert, z. B. für Löwenzahn, Wegerich und Ackerdistel (STEUBING und GROBECKER, 1985). FAULSTICH et al. (1987) beobachteten auch für organische Bleiverbindungen bzw. deren Derivate aerogene Verfrachtung. Diese Pb-Verbindungen können dann weit entfernt vom Emissionsort, z.B. Ballungszentren und Hauptverkehrsadern, nachgewiesen werden. Nach Bodenkontakt sollen sie nur kurze Halbwertszeiten haben, da Eisen- und Kupferionen eine schnelle Umwandlung in anorganische Verbindungen bewirken. DE JONGHE et al. (1983) fanden in verkehrsarmen ländlichen Gebieten im Regenwasser 28 ng Trialkylblei/L bei einem jährlichen Gesamtblei-Eintrag von 5-29 mg/m². RUPPERT und SCHMIDT (1987) stellten für Acker- und Waldböden in Bayern einen mittleren jährlichen Gesamteintrag von 20 kg Blei/ha fest, der Cadmium-Gesamteintrag in Waldböden war mit 0,11 kg/ha deutlich geringer als derjenige in Ackerböden mit 0,5 kg/ha; die Differenz wird dem mit Düngemitteln verbundenen Cadmiumeintrag zugeschrieben.

Den Zusammenhang zwischen Schadstoffquelle Luft und erhöhten Schwermetallgehalten in Nieren von Rindern haben GYDESEN und RASMUSSEN (1981) belegt. Die Autoren werteten die Ergebnisse einer Luftstaubanalyse, einer Belastungsstudie von epiphytischem Moos und einer Elementanalyse von Rindernieren aus. Die Konzentrationen der untersuchten Elemente Cadmium, Blei, Aluminium und Kupfer sind in

allen drei Untersuchungsmatrizes aus dem Probeneinzugsgebiet "südlicher Landesteil von Dänemark" gegenüber anderen Landesgebieten deutlich erhöht. Neben der Identifizierung der Futterpflanze als Übermittlerin von Belastungen wurde notiert, daß sich der Stoffeintrag nicht gleichmäßig über ein Land hinweg vollzieht, sondern regionale Unterschiede aufweist. Regionale Schwankungen des immissionsgebundenen Elementeintrags ermittelten HERRMANN und THOMAS (1980) in ihren Untersuchungen "über die räumlichen und zeitlichen Verteilungen von einigen atmosphärenbürtigen Umweltgiften in Bayern". Sie zeigten große Unterschiede hinsichtlich Gesamteintrag an Schadmetallen und deren Einzelanteilen.

Auf südbayerischen Almweiden wurde deutlich höherer Cadmiumeintrag aus der Luft nachgewiesen worden als auf Futterflächen im Alpenvorland (DIETZ, 1988). Schadstoffexpositionen von Grünland bestätigte auch FRÜCHTENICHT (1986), wobei er besonders die jahreszeitliche Abhängigkeit der Fremdstoffkonzentrationen im "Aufwuchs" untersuchte. Ein Belastungsmaximum wurde im Sommer festgestellt, im Winter ein Minimum. Am Beispiel der Bleikonzentration im Grünfutter wurden die Möglichkeit kurzfristiger Abweichungen vom allgemeinen Trend aufgezeigt und regional bedingte Belastungsunterschiede bestätigt.

Spitzenbelastungen sind in der Nähe von Emittenten zu beobachten; VETTER et al. (1983) untersuchten den Cadmiumniederschlag im Umkreis einer Bleihütte in verschiedenen Abständen. Es wurden Beziehungen zwischen erhöhtem Cadmiumeintrag aus der Luft, den Konzentrationen in den oberen Schichten des Grünlandbodens (0-10 cm) und der Cadmiumbelastung des Grünlandaufwuchses festgestellt.

Anreicherung von Schwermetallen auf Pflanzen, die an Straßenrändern oder auf Autobahngrünstreifen wachsen, sind beschrieben (LAGERWERFF und SPECHT, 1971). Heu, das von Grünstreifen stammt, war mit bis zu 100 mg Pb/kg belastet (BOVAY, 1971). Bei fünfwöchiger Verfütterung dieses Rohfutters an Kühe stieg der Milchbleispiegel um das Drei- bis Vierfache; dieses Versuchsergebnis belegt die Resorbierbarkeit der verkehrsbedingten Bleiemissionen.

II.A.3 Übergang von Schwermetallbelastung des Futters in den tierischen Organismus am Beispiel von Cadmium und Blei

II.A.3.1 "Carry-over" von Cadmium und der Langzeitspeicher Nierenrinde

Unter Normalbedingungen ist beim Rind der enterale Cadmiumeintrag am größten. Die Möglichkeit der Aufnahme von Cadmium über Inhalation von Staub und Dämpfen ist beim landwirtschaftlichen Nutztier i.d.R. gering (NEATHERY et al., 1974), obwohl die Resorptionsquote für pulmonale Cadmiumaufnahme im Vergleich zur intestinalen höher wäre (FRIBERG et al., 1974). Es besteht Einvernehmen darüber, daß anorganische Metallverbindungen im Darm nur in geringem Maße resorbiert werden (NEATHERY, 1975). Für die meisten Säuger wird ein Resorptionsfaktor von 2 % des alimentär zugeführten Cadmiums angesetzt (DORN, 1979).

Der Hauptanteil des alimentär aufgenommenen Cadmiums wird nicht resorbiert, sondern über die Fäzes ausgeschieden. Es gibt Hinweise auf einen eiweißgebundenen Cadmiumtransport durch die Darmwand, aus duodenaler Schleimhaut wurde ein niedermolekulares Protein (Metallothionein) isoliert, dem Bedeutung für die Cadmiumresorption zugemessen wird (SQUIBB et al., 1979; ALTMANN, 1978). KOTSONIS und KLAASEN (1978) schreiben der Darmschranke in Grenzen auch eine regulative, homöostatische Funktion zu, deren Effektivität jedoch NEATHERY und MILLER (1975) gering einschätzen.

Zahlreiche Faktoren beeinflussen die gastrointestinale Resorption. Eine protein- oder calciumarme Diät (FITZHUGHES und MEILLER, 1941; FLEISCHMANN et al., 1968) erhöhen die Cadmiumaufnahme. Aus humanmedizinischen Arbeiten geht hervor, daß bei Calcium-, Protein- und Vitamin-D-Mangel eine Steigerung der Resorption von 5 auf 10 % möglich ist (FRIBERG et al., 1974; KELLO et al., 1979). FLANAGAN et al. (1978; 1980) haben bei Patienten mit Eisenmangel einen Resorptionsanstieg von 2,5 auf 9 % festgestellt.

Die Möglichkeiten, Cadmium über Schweiß auszuschcheiden und in Haaren unschädlich festzulegen, verringern die resorbierte Cadmiummenge nur geringfügig (KJELLSTRÖM und NORDBERG, 1978). Durch den Befund von MENZEL und WITTMAAK (1982), wonach Cadmium vorwiegend auf der Haaroberfläche (Ratte) zu finden sei, drängt sich der Verdacht auf, daß bei vielen Untersuchungen nicht zwischen äußerlich und endogen abgelagertem Cadmium unterschieden wurde.

Transportmedium für das resorbierte Cadmium ist das Blut; die Möglichkeit von schwachen Bindungen zwischen Cadmium und Erythrozyten oder auch Plasmaproteinen wird

beschrieben (NORDBERG, M., 1978). Es wird angenommen, daß 95 % des im menschlichen Blut befindlichen Cadmiums in Erythrozyten an ein Metallthionein gebunden sind (FRIBERG et al., 1979).

Laut Schätzungen sind in Leber und Nieren 75 % des Körper-Cadmiumgehaltes gespeichert (FRIBERG et al., 1979). NEATHERY et al. (1974) verabreichten einer laktierenden Milchkuh 10^3 CdCl per os; nach 14 Tagen war der Dosisanteil wie folgt verteilt: 32 % in der Leber, 10 % in den Nieren, 0,75 % in den übrigen Geweben, der Rest war als nicht resorbiert mit den Fäzes ausgeschieden worden. In der Leber wird Cadmium in Hepatocyten abgelagert, wobei innerhalb der Zellbestandteile Konzentrationsunterschiede festgestellt wurden. TEARE et al. (1978) fanden in Kernbestandteilen, Mitochondrien, Mikrosomen sowie löslichem Zytosol von Rattenhepatozyten unterschiedliche Cadmiumkonzentrationen. MÜLLER und STACEY (1988) bestätigten diese Befunde. Die höchste Konzentration wurde im Zytosol nachgewiesen, was mit der Tatsache erklärt wird, daß das Zytosol auch Syntheseort für cadmiumbindende Proteine (Metallothioneine) ist (WINGE und RAJAGOPALAN, 1972).

Die Akkumulation in der Leber erreicht ein Plateau, weil Cadmium im Zuge eines Umverteilungsprozesses aus dem Zytoplasma der Hepatozyten wieder in das Blut abgegeben wird (FRIBERG et al., 1974). In der Niere läuft die Akkumulation ständig weiter (STONARD und WEBB, 1976). Den Speicherungsmechanismus in der Niere hat DRASCH (1983) zusammengefaßt: Cadmium verläßt an Metallothioneine gebunden die Leberzelle. Dieser Komplex gelangt auf dem Blutweg in die Niere und wird dort glomerulär filtriert. Im Bereich der proximalen Nierentubuli, der topographisch der Rindenzone entspricht, wird er in die Niere rückresorbiert. Dort wird der Komplex gespalten und Cadmium freigesetzt, das nun seinerseits auch noch eine renale Synthese von Metallothioneinen induziert; dies erklärt das Cadmiumverteilungsmuster innerhalb der Niere (hohe Konzentration in der Rindenschicht, gering belastetes Mark). Aufgrund der langen biologischen Halbwertszeit von Cadmium wird in Nieren ein altersabhängiger Konzentrationsanstieg beobachtet (FRIBERG et al., 1979; WRIGHT, 1977).

In Versuchen, bei denen Rinder mit cadmiumhaltigem Klärschlamm verschnittene Rationen gefüttert wurden, errechnete man Schlachtkörper-Retentionsquoten für Cadmium von 0,03 % (JOHNSON et al., 1981) und 0,04% (KIENHOLZ et al., 1979); die Cadmiumkonzentrationen in Leber- und Nierengeweben waren deutlich höher als diejenige der Muskulatur.

Eine sogenannte Plazentarschranke verhindert den Übertritt von Cadmium aus maternalem Blut in den Fetus. Sie soll allerdings nur bei geringem Cadmium-expositionsgrad des Muttertieres wirksam sein (NEATHERY et al., 1974), bei höherer

Exposition werde sie unwirksam (FRIBERG, 1971; WRIGHT, 1977) und in der fetalen Tibia eine starke Cadmiumakkumulation festgestellt.

Aus dem Kuheuter wurde ein cadmiumbindendes Protein isoliert. Es wird eine Blut-Milchschranke vermutet, die Milch vor Cadmiumbelastungen schützen könnte. LYNCH (1974) errechnete einen möglichen Übergang von 0,022 % alimentär zugeführten Cadmiums in die Milch.

II.A.3.2 "Carry over" von Blei und die Langzeitspeicher Knochen und Zahn

Der Bleieintrag erfolgt beim landwirtschaftlichen Nutztier im wesentlichen enteral. Nach KREUZER und KRACKE (1978) werden über Futtermittel 98,1 %, über Tränke 1,64 % der täglichen Bleimenge aufgenommen, 0,15 % gelangen pulmonal in das Blut. Diese Schätzungen erscheinen realistisch, da auch der Mensch unter durchschnittlichen Bedingungen enteral den Hauptanteil Blei aufnimmt. Nur bei beruflicher Exposition gewinnt die Bleiaufnahme über die Lunge an Bedeutung (PISCATOR und VOUK, 1979; GROSS, 1981).

Die durchschnittliche intestinale Resorption beträgt 5-10 %. Jungtiere zeigen ausgeprägtere (bis über 50 %) Bleiresorption (KREUZER, 1986). Analog wurde auch bei Kindern eine höhere Resorptionsrate beobachtet (ALEXANDER und DELVES, 1981; REPKO und CORUM, 1979) als bei Erwachsenen (KISSER, 1977; MAHAFFEY, 1977; GROSS, 1981).

Dagegen errechneten ZMUDSKI et al. (1983), daß bei Kälbern nur 1-2 % des peroral applizierten, gelösten Bleiacetats resorbiert werden. Der Autor beschreibt die Bedeutung von Versuchsbedingungen für Resorptionsvorgänge (Futtergrundlage, Methode und Zeitpunkt der Applikation). Zu ähnlichen Schlüssen kommt MAHAFFEY (1977), der bei Erwachsenen, die gefastet hatten, einen Anstieg der Resorptionsquote auf bis zu 70 % beobachtete. Auch Einflüsse der Nahrungsart hat er beschrieben. Generell soll die enterale Resorption von der Wasserlöslichkeit der vorliegenden Bleiverbindung abhängen (EWERS und SCHLIPPKÖTER, 1984). Oral aufgenommenes Bleisulfat kann nur im sauren Milieu des Magens gelöst werden. Arbeiten von ROY (1977) zeigen, daß davon bei 1,3 pH im Mittel nur 0,94 % gelöst werden. Nach im Darm erfolgtem Milieuwechsel ins leicht Basische (pH 7,2) werden durchschnittlich 99,88 % des Bleis gefällt und über die Fäzes ausgeschieden.

Untersuchungsergebnisse zeigen, daß peroral aufgenommenes $PbCl_2$ bei Ratten besonders im Duodenum resorbiert wird. Gallenstoffe fördern vermutlich die Bleiresorption (CONRAD und BARTON, 1978). Neben der Bindungsform beeinflusst auch die Teilchengröße die Resorption (BARLTROP und MEEK, 1979). Ascorbinsäure, Methi-

onin, Cystein, Thyrosin und Arginin fördern die Bleiresorption; dies ist auch bei Eisenmangelzuständen zu beobachten (CONRAD und BARTON, 1978; FLANAGAN et al., 1979; FLANAGAN, 1980), FeCl_2 , ZnCl_2 und CaCl_2 vermindern die Resorption (CONRAD und BARTON, 1978).

In zahlreichen Tierexperimenten hat eine calciumarme Diät die Bleiaufnahme erhöht (SORREL und ROSEN, 1977); SCHENKEL und MERKLE (1982) bestätigen erhöhte Bleigehalte in Lebern und Nieren von Mastbullen bei nur eben noch ausreichender Calciumversorgung.

Bei Beagle-Welpen (FINE et al., 1975) und bei Ratten (SINGH et al., 1979) verringert Magnesium die Bleiresorption. Blei gelangt sowohl passiv (Diffusion) als auch aktiv ("carrier"-vermittelter Transport) durch die Darmwand in das Blut. Nach BARTON et al. (1978) verringert Eisen die Affinität von Blei zu einem aus der Mukosa isolierten metallbindenden Protein, das als "carrier" fungieren soll.

Transportmedium des resorbierten Bleis ist das Blut. Über 90 % des Blut-Bleis liegen erythrozytengebunden vor (ONG und LEE, 1980 a; DESILVA, 1981). Davon dringen ca. 80 % in die Erythrozyten ein und werden überwiegend an Hämoglobin fixiert (BARLTROP und SMITH, 1972; ONG und LEE, 1980 a), daneben an die Lipidfraktion, oder sie liegen als Ionen vor.

Von den auf der Membran der Erythrozyten lokalisierten Bindungsstellen scheinen Carboxyl-Gruppen für die Bleibindung wichtiger zu sein als Schwefelwasserstoff-Gruppen. Blei und Cadmium konkurrieren hier anscheinend um dieselben Bindungsstellen. Das im Plasma verbleibende Blei findet sich zu über 90 % in der Albuminfraktion, der Rest in der hochmolekularen Globulinfraktion (ONG und LEE, 1980 b). Nach SARTOR und RONDIA (1980) weist eine signifikante Korrelation zwischen dem Alter eines Menschen und dem Bleigehalt seines Blutes auf eine andauernde hohe Bleibelastung hin. Nach HOLM (1982) sollen Blutbleigehalte von Rindern den Grad der Immissionsbelastung ihrer Herkunftsregion charakterisieren.

Mit dem Blut gelangt das Blei zuerst in den Pfortaderkreislauf, hier wird ein Teil mit der Gallensekretion wieder ausgeschieden. Resorbiertes Blei wird zu 75-80 % über die Nieren, zu 15 % über gastrointestinale Sekretion eliminiert.

Ein kleiner Anteil der verbliebenen Bleimenge wird in Haaren und Keratingebilden eingelagert (CHATTOPADHYAY et al., 1977; EWERS und SCHLIPPKÖTER, 1984). Eine Abhängigkeit der Bleikonzentration in Rinderhaaren vom Grad der Bleibelastung des Futters stellten ROSENBERGER et al. (1976) fest.

Hauptsächlich wird Blei in Knochen als schwerlösliches tertiäres Bleiphosphat abgelagert (DE MICHELE, 1983). Die in calcifizierten Geweben beobachtete Kristallstruktur

wird idealisiert als Hydroxylapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) dargestellt, hierin kann Blei Calcium ersetzen (LeGEROS und LeGEROS, 1984).

90-95 % des Gesamtbleidepots eines Erwachsenen sind als Bleitriphosphat im Skelett gespeichert (BARRY, 1975; LEHNERT, 1976). Die Bleikonzentration innerhalb des Knochensystems ist nicht einheitlich, kompaktareiche Knochen speichern mehr als spongiosareiche (BARRY, 1975; WEIGERT und FISCHER, 1979); nach BARRY (1975) sind 70 % der in Knochen deponierten Bleimenge in der Kompakta abgelagert. Geschlechtsspezifische Unterschiede der Knochenbleigehalte werden diskutiert, bei Männern sollen um 30 % höhere Bleigehalte als bei Frauen gefunden werden (BARRY, 1975; WEIGERT und FISCHER, 1979). RABINOWITZ (1976) ermittelte für Blei in menschlichen Knochen eine durchschnittliche biologische Halbwertszeit von 10^4 Tagen.

Bei bestimmten Einflüssen wird bei Mensch und Tier deponiertes Blei mobilisiert, Streß, Gravidität, Laktation werden als Faktoren diskutiert (ALEXANDER und DELVES, 1981; ROSENBERGER, 1978). Zentrales und peripheres Nervensystem, wobei ersteres als sogenanntes kritisches Gewebe bei Intoxikationen schnell mit klinischen Symptomen antwortet (GOYER und RHYNE, 1973) sowie Milz, Leber und Niere speichern Blei. In diesen Organen soll es an hochmolekularen eisenhydroxidhaltigen Verbindungen adsorbiert sein. Die angelagerten Ionen werden durch leichte pH-Verschiebung ins Saure oder durch Auflösung der Eisenhydroxidträger wieder in Lösung gebracht (RÜSSEL, 1965).

Für Rinder-Schlachtkörper wurden Blei-Retentionsquoten von 0,3% und 0,6% (JOHNSON et al., 1981; KIENHOLZ et al., 1979) errechnet; den Tieren wurde das Blei mit, mit schwermetallhaltigem Klärschlamm verschnittenem Futter zugeführt. Der überwiegende Bleianteil wurde von den Knochen retiniert, für Weichgewebe geben KIENHOLZ et al. (1979) durchschnittlich eine Retentionsquote von 0,001% an, davon unterscheidet sich nur die Leber mit 0,2%.

Plazentarer Bleitransfer aus dem mütterlichen Organismus in das embryonale und das fetale System ist nachgewiesen. CARPENTER et al. (1973) verfolgten den Übergang von i.v. appliziertem Tracerblei in die Plazentamembranen und in den Embryo. BUCHET et al. (1977) wiesen erhöhte Mobilisation von Blei während der Gravidität und dessen Übergang in die Frucht nach.

Blei gelangt auch über die Muttermilch in den jungen Organismus. MOMCILOVIC (1978) applizierte radioaktivmarkiertes Blei parenteral und stellte bei laktierenden Ratten trotz geringerer Bleiausscheidung über Urin und Fäzes eine im Vergleich zur

Kontrollgruppe um 20 % verringerte Gesamtkörperretention fest. 0,6 % der den Muttertieren injizierten Dosis finden sich in den Lebern neugeborener Ratten, 0,2 % in deren Nieren. Ebenfalls gesichert ist der Übertritt von peroral aufgenommenem Blei in die Muttermilch, MOMCILOVIC (1978) zeigte, daß bleihaltiges Trinkwasser den Bleigehalt der Milch erhöht.

SHARMA und STREET (1980) berichten über einen signifikanten ($p < 0,05$, t-Test) Anstieg des Milch-Bleigehaltes nach Verfütterung von mit 0,31 mg Pb/kg belastetem Futter. Die ermittelten Konzentrationen überschritten jedoch nie 0,70 ng Pb/g Milch.

Auch HEESCHEN und BLÜTHGEN (1981) beobachteten einen Anstieg der Milch-Bleikonzentration in Abhängigkeit von der Bleibelastung des Futters. Die Autoren reicherten das Futter mit einem Gemisch anorganischer Bleiverbindungen an. Ab 30-40 mg Pb/kg Futtertrockenmasse wird Bleiübergang in die Milch beobachtet (0,02 mg Pb/kg Milch), bei einer Steigerung der Futterbelastung auf 300 mg Pb/kg TM werden in der Milch bis 0,1 mg Pb/kg gemessen. Doch auch schon ab einer Futterbelastung von 100 mg Pb/kg TM kann die (damals) vom Bundesgesundheitsamt festgesetzte Grenzkonzentration von 50 mg Pb/kg Milch überschritten sein; inzwischen sind 30 mg/kg Milch der Richtwert (N.N., 1986 b). Die Belastung am Erzeugerort bestimmt den Kontaminationsgrad der Milch (MIRNA, 1972). Ohne besondere Immission wurde eine Bleikonzentration von 0,008-0,022 mg Pb/kg Milch gefunden, bei starker Exposition hingegen 0,035-0,075 mg Pb/kg. HOLM (1982) bestätigte den Einfluß der Exposition des Erzeugerbetriebes.

Zähne sind wie Knochen Langzeitspeicher für Blei (FOSSE, 1978; GRANDJEAN et al., 1979; NEEDLEMAN et al., 1979; STEENHOUT, 1981). AUB (1954) zeigte, daß in Tieren mit Bleivergiftung der Bleigehalt des Dentins mit dem in kortikalen Knochenbereichen übereinstimmt. Zähne zeigen im Gegensatz zu Knochen auch unter Calciummangel weder Einschmelzungs- noch Umformungsprozesse (LAVELL, 1972). Alles deutet darauf, daß in Zähnen einmal gespeichertes Blei nicht wieder abgegeben wird (STEENHOUT und POURTOIS, 1981; GROBLER, 1985). LeGEROS und LeGEROS (1984) erklären die Anreicherung von Blei in Zähnen (im Gegensatz zu Cadmium) damit, daß Ionen, deren Durchmesser größer ist als der des Calciumions, im Apatit-Kristallgitter eher zurückgehalten werden. Der Durchmesser des Cadmiumions ist kleiner, somit wird dieses Element nicht gespeichert.

Der Bleigehalt von Primatenzähnen wächst mit zunehmendem Alter, darüber besteht für permanente Zähne Übereinstimmung (STEENHOUT und POURTOIS, 1981; GRANDJEAN et al., 1979); KOLLMEIER et al. (1984) finden bei Milchzähnen einer allerdings sehr kleinen Gruppe keine Altersabhängigkeit.

Für die einzelnen Zahnbestandteile werden unterschiedliche Bleikonzentrationen beschrieben. Der Zahnschmelz, den die Adamantoblasten des Schmelzorgans bilden,

scheint weniger bleihaltig zu sein als die Dentinanteile. Besonders hohe Bleigehalte weisen die Dentinschichten im vaskularisierten Bereich und im circumpulparen Sekundärdentin auf. PFRIEME (1934) beobachtete bei Mensch und Tier im Dentin dreifach höhere Bleigehalte als in Schmelzanteilen. Mikrosondenanalysen an Kindermilchzähnen lokalisieren Bleieinschlüsse in tieferen Schmelzschichten und besonders im Dentin; dieses Verteilungsmuster findet sich auch in den Milchzähnen von Kindern, die eine Bleivergiftung erlitten hatten (CAROLL et al., 1972). Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen höchster Bleigehalte in den Außenschichten des Zahnschmelzes (PURCHASE und FERGUSON, 1986; GRANDJEAN et al., 1984), BRUDEVOLD und STEADMAN (1956) bestätigen letzteres für noch nicht durchgebrochene sowie für voll entwickelte permanente Zähne.

Durch zahlreiche Untersuchungen wurde der Zusammenhang zwischen Exposition des Menschen und den Bleigehalten seiner Zähne gesichert (FOSSE, 1978). Die Bleikonzentrationen in Zähnen nubischer Skelette, deren Alter auf 5000 Jahre geschätzt wird, sind im Vergleich zu denen, die für Zähne "heutiger" Menschen festgestellt werden, deutlich geringer. Es wurde eine mittlere Bleikonzentration von 2,92 mg/g nachgewiesen, für die Zähne der dänischen Bevölkerung sind 25,7 mg Pb/g durchschnittlich. Nur die Bleigehalte der Zähne von Norwegern weisen mit 3,73 mg/g eine den alten Funden ähnlich geringe Konzentration auf.

II. B Chemische Bindungsformen von Cadmium und Blei sowie deren Gewebeeaffinitäten

Die Tabellen 3 und 4 geben Aufschluß darüber, inwieweit unterschiedliche Bindungsformen des Cadmiums und des Bleis bei Zufuhr in den Wiederkäuerorganismus die Gewebeeaffinität beeinflussen. In der ersten Gruppe war Rindern CdCl_2 oder Cd-Succinat sowie Pb-Acetat peroral appliziert worden.

In der zweiten Gruppe sind Ergebnisse von Arbeiten zusammengefaßt, bei denen nur die Herkunft der Elemente Cadmium und Blei bekannt war. Dazu gehören vor allem die Fütterungsversuche mit Rationen, die mit schwermetallhaltigen Klärschlämmen verschnitten oder aus anderen Ursachen kontaminiert waren. In diesen Fällen war nur die Gesamtbelastung des Klärschlammes oder der Futterration bekannt, nicht aber die Bindungsformen.

In der dritten Gruppe sind Ergebnisse von Arbeiten zusammengestellt, die durchschnittliche Belastung in Geweben von Schlachtkühen ermittelt, wobei aber nur die Herkunftsregion der Tiere bekannt war.

Die Tabellen zeigen, daß in der Rinderniere stets die höchsten Cadmiumkonzentrationen festgestellt wurden, für Blei trifft dies im Normalfall nur bei Einschränkung auf Weichgewebe zu. Nur im Expositionsfall war die Bleikonzentration in der Niere höher als die im Knochengewebe.

Innerhalb der Rinderniere ist das Rindengewebe mit Cadmium und mit Blei am höchsten, das Nierenmark deutlich weniger belastet.

Quellenverzeichnis zu den Tabellen 3 und 4:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| (1) ZMUDSKI et al., (1983) | (10) WRIGHT et al., (1977) |
| (2) BRATTON et al., (1981) | (11) HOFMANN et al., (1981) |
| (3) SCHENKEL u. MERKLE, (1982) | (12) KREUZER et al., (1978) |
| (4) BUNZL et al., (1981) | (13) JARK (1980) |
| (5) BERTRAND et al., (1981) | (14) KREUZER et al., (1979) |
| (6) KIENHOLZ et al., (1979) | (15) KREUZER et al., (1982) |
| (7) JOHNSON et al., (1981) | (16) ANDERSEN u. ENGBERG, (1975) |
| (8) LAMPHERE et al., (1984) | (17) AGTHE u. DICKEL, (1980) |
| (9) NEATHERY et al., (1974) | (18) SCHMIDT et al., (1988) |

Tabelle 3. Cadmium-Bindungsformen und Gewebeaffinität

Cadmium-Verbindung	Cadmium-Gewebespiegel	Quelle
CdCl ₂	K: bl, mu < le < <u>nr</u> E: bl, mu < le < <u>nr</u>	(8)
CdCl ₂	K: le < <u>nr</u> _{cort} E: le < <u>nr</u> _{cort}	(4)
¹⁰⁹ CdCl ₂	K: mu, ha, kn, pa, zns < he, lu, mi < ab < in < le < <u>nr</u>	(9)
Cd-Succinat	K: mu, zns < he < le < <u>nr</u> _{mrk} < <u>nr</u> _{crt} < hr	(10)
Klärschlammbeaufschlagte Weiden		
	K=E: bl, mu < le < <u>nr</u>	(5)
Baggerschlammbeaufschlagter Acker		
	K=E: mu < ho < pa < le < <u>nr</u>	(3)
Klärschlammbeaufschlagter Acker		
	K: bl, mu < le < <u>nr</u> E: mu, nv, kn < le < <u>nr</u>	(11)
Klärschlammverschnittenes Futter		
	K=E: ft < bl, mu, nv, zns, lu, mz, kn < le < <u>nr</u> K: mu, kn, zns < mi < lu < le < <u>nr</u> E: kn, zns < mu < lu, mz < le < <u>nr</u>	(6) (7)
Futterflächen auf blei-kontaminierten Böden		
		(19)
Schwäbisch-bayerischer Voralpenraum		
	mu < le < <u>nr</u>	(12)
Wesermarsch		(13)
Kärnten		(15)
Dänemark		(16)

K: Kontrollgruppe
E: Exponierte Gruppe

ab : Abomasum; bl : Blut; ft : Fett; ha : Haut; he : Herz; ho : Hoden; hr : Haar; in : Intestinum; kn : Knochen, le : Leber; lu : Lunge; mi : Milchdrüse; mz : Milz; mu : Muskulatur; pa : Pankreas; nv : peripherer Nerv; nr : Niere; nr_{crt} : Nierenrinde; nr_{mrk} : Nierenmark; zns : zentrales Nervensystem

Tabelle 4. Blei-Bindungsformen und Gewebeaffinität.

Blei-Verbindung	Blei-Gewebespiegel	Quelle
Pb-Acetat	K: bl < zns,nv,mu,he < mz,pa < le < <u>nr</u> < <u>kn</u>	(1)
	E: mu < bl,zns < nv,mz,he < pa < le < <u>kn</u> < <u>nr</u>	
	K: mu,he,mz,zns,nv < le < <u>nr</u> < <u>kn</u>	(2)
	E: mu < he < zns,nv < le < <u>kn</u> < <u>nr</u>	
	K: mu < le < <u>nr</u>	(3)
	E: mu < le < <u>nr</u>	
	K: le < <u>nr</u>	(4)
	E: le < <u>nr</u>	
	Klärschlammbeaufschlagte Weiden	
	K: bl,mu < le < <u>nr</u>	(5)
	E: bl < mu < le < <u>nr</u>	
	Klärschlammverschnittenes Futter	
K: ft < bl < mu,zns < le < <u>nr</u> < <u>kn</u>	(6)	
E: ft < mu < zns,lu < bl < le < <u>kn</u> < <u>nr</u>		
K: mu,zns < lu < mz < le < <u>nr</u> < <u>kn</u>	(7)	
E: mu < zns < lu < mi < le < <u>kn</u> < <u>nr</u>		
Futterflächen auf bleikontaminierten Böden,		(19)
Schwäbisch-bayerischer Voralpenraum,		(12)
Kärnten,		(13)
Wesermaarsch		(15)
mu < le < nr		

K: Kontrollgruppe

E: Exponierte Gruppe

ab : Abomasum; bl : Blut; ft : Fett; ha : Haut; he : Herz; ho : Hoden; hr : Haar; in : Intestinum; kn : Knochen; le : Leber; lu : Lunge; mi : Milchdrüse; mz : Milz; mu : Muskulatur; pa : Pankreas; nv : peripherer Nerv; nr : Niere; nr_{ert} : Nierenrinde; nr_{mk} : Nierenmark; zns : zentrales Nervensystem

II.C Monitoring-Strategien

Allgemein werden die Monitoring-Ebenen "Verbraucher-" und "Ursachenorientiert" unterschieden (SCHULZE et al., 1982; KALLISCHNIG et al., 1982). Im einem verbraucherorientierten Schadstoff-Monitoring werden Lebensmittel-Stichproben möglichst in der Angebotsform für den Endverbraucher gezogen. Dieser Ansatz soll einen Überblick über die tatsächliche alimentäre Schadstoffexposition des Verbrauchers geben. Abgesehen von der Ausgangsbelastung des Rohstoffes werden mögliche Kontaminationen durch Verarbeitung, Verpackung und Lagerung mitefaßt.

Ursachenorientiertes Schadstoffmonitoring dient zur Detektion von Schadstoffquellen, folglich sind Stichproben der unverarbeiteten Lebensmittel-Rohsubstanz nötig.

Unabhängig vom Monitoringkonzept weisen o. a. Autoren auf die Bedeutung einer einheitlichen Probennahme-Strategie und einer Harmonisierung der Analysenmethoden hin.

II.C.1 Monitoring-Ebene: "Verbraucherorientiert"

Viele Publikationen, die Aussagen im Sinne eines ursachenorientierten Schadstoff-Monitorings anstreben, sind ob der Untersuchungsdurchführung eher der Ebene "Verbraucherorientiert" zuzuordnen: Die Schlachttier-Proben werden in Schlachthöfen gezogen. Die Herkunft des einzelnen Schlachttieres wird nicht festgehalten, das überwachte Gebiet wird dem Einzugsgebiet des Schlachthofes gleichgesetzt. Zwangsläufig werden dadurch Überwachungsgebiete so groß, daß besondere lokale Belastungsursachen nicht mehr ausgemacht werden können. Beispielsweise werden der Schwäbisch-bayerische Voralpenraum (KREUZER et al., 1978), Niederösterreich (JARC, 1980) oder Süd-, Zentral- und Nord-Jütland (ANDERSEN und ENGBERG, 1975) als Überwachungsräume festgelegt.

Verbraucherorientierte Belastungsdaten von Lebensmitteln werden von Landesuntersuchungsämtern und anderen Überwachungsinstitutionen der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle des Bundesgesundheitsamtes (ZEBS) gemeldet und dort in Belastungskatalogen eingearbeitet (ZEBS, 1980; 1984). KALLISCHNIG et al. (1982) unterstreichen aber in der Studie "Untersuchungen zur statistischen Repräsentativität von im Rahmen der Lebensmittelüberwachung routinemäßig anfallenden Analyseergebnissen über Schadstoffgehalte in Lebensmitteln", daß die im Rahmen amtlicher Lebensmittelüberwachung erarbeiteten Belastungsdaten für das Gesamtwareangebot selten repräsentativ sind.

Der Stichprobenplan des Bayerischen Staatsministeriums des Innern (N.N., 1987 b) zur Durchführung der Rückstandsuntersuchungen nach § 5 Abs. 3, Nr. 2 der Fleischhygiene-VO (FIHV) (N.N., 1988 a) an kommunale Schlachthöfe enthält hinsichtlich repräsentativer Stichprobennahme keine Verbesserungen. Er reduziert sie auf ein numerisches Problem. Zur stichprobenweisen Durchführung von Rückstandskontrollen wird für die Untersuchungen auf die Umweltkontaminanten Cadmium und Blei nur vorgeschrieben, daß von einem bestimmten Prozentsatz des Gesamtschlachtaufkommens "Rinder" und "Schweine" Muskelproben zu ziehen sind. Berücksichtigung weiterer Merkmale wie Alter, Rasse, Geschlecht und Herkunft sowie die Festlegung der Probennahmefrequenz fehlen.

Meines Erachtens ist es unwahrscheinlich, daß mit derartigen Stichprobenplänen eine repräsentative Aussage über die durchschnittliche Belastung des auch nur an einem einzelnen Schlachthof gewonnenen Fleisches getroffen werden kann. Ein sinnvoller Vergleich der durchschnittlichen Fleischbelastung an verschiedenen Schlachthöfen ist unter solchen Voraussetzungen nicht möglich. Von so erhobenem Datenmaterial können weder repräsentative Aussagen über die Verbraucherbelastung, noch verläßlich Belastungstrends abgeleitet werden.

Der Monitoringansatz von FORSCHNER (1984), der ebenfalls der Ebene "Verbraucherorientiert" zuzurechnen ist, ist präziser. Er bezieht Probenanteile "Mastrinder" und "Schlachtkühe" auf den Pro-Kopf-Verbrauch in der Bundesrepublik Deutschland (62 % der Stichprobe von Mastrindern, 38 % von Schlachtkühen). Durch Einbeziehung von Belastungsdaten von Schweinefleisch sowie einer unterstellten Repräsentanz einzelner Gebiete für die Bundesrepublik Deutschland wird versucht, "die aktuelle Belastung des Verbrauchers mit Umweltkontaminanten bei Lebensmitteln tierischer Herkunft aus heimischer Produktion" darzustellen (FORSCHNER, 1984).

Allgemein ist festzustellen, daß gerade die Bereiche wie repräsentative Probennahme und Vergleichbarkeit der Analytik, die KALLISCHNIG et al. (1982) als Fundament sinnvoller Monitoringaktivität verstehen, nicht berücksichtigt werden. Daher gibt der Vergleich von Ergebnissen verschiedener Arbeiten keine zuverlässigen Informationen, denn zuviele Unsicherheitsmomente können die Ergebnisse beeinflußt haben.

II.C.2 Monitoring-Ebene: "Ursachenorientiert"

Als Beispiel wird der ursachenorientierte Ansatz innerhalb der Studie von FORSCHNER (1984) "Repräsentative und gezielte Untersuchungen von bestimmten Lebensmitteln tierischer Herkunft auf relevante Umweltchemikalien" skizziert. Der zu

überwachende Raum, der sechs Landkreise des Regierungsbezirks Hannover umfaßt, ist in die Untereinheiten "Gemeinden" unterteilt. Pro 100 km² Gemeindefläche sollten 10 Leber- bzw. Nierenproben von Mastrindern gewonnen werden. Mit diesen Gewebeproben sollte der Belastungsgrad ihrer Herkunftsgemeinden beschrieben werden. Die Untersuchungsproben Leber (Blei) und Niere (Cadmium, Quecksilber) von Mastrindern wurden je Produktionsraum "Gemeinde" zusammengefaßt (Arsen wurde in dieser Pilotstudie noch nicht analysiert). Der aus diesen Daten errechnete Mittelwert wurde einer von vier festgelegten Belastungsklassen zugeordnet. Die für die einzelnen Klassen gewählten Symbole wurden in thematische Karten eingezeichnet, unterschiedliche Belastungen der Proben je Herkunft sollten so leicht überblickbar festgehalten werden.

Die Belastungsklassifizierung stützte sich auf eine unterschiedliche Anzahl von Beobachtungen, die minimal 1 und maximal 12 Untersuchungseinheiten umfaßten. Anscheinend konnte an der geplanten Probendichte nicht festgehalten werden. Die Analyse der mitveröffentlichten Originaldaten zeigt durchgängig eine beträchtliche Streuung der Konzentrationswerte innerhalb der einzelnen Gemeinden und dies, obwohl der Autor in diesem Teil der Untersuchung die Grundgesamtheit auf die Mastrinder je Gemeinde einschränkte; die Variationskoeffizienten schwanken zwischen 70 und > 100 %.

Hier sei angemerkt, daß diese relativ großen Streuungen dazu führen, daß die Klassifizierung in die einzelnen Belastungsklassen nicht mehr als statistisch signifikant angesehen werden kann; die erzielten Resultate sind somit rein deskriptiv.

II.D Cadmium- und Bleikonzentrationen in Rindernieren nach gezielter Exposition (Fütterungsversuch) und unter üblichen Haltungsbedingungen (Monitoringansatz)

In den Tabellen 5 und 6 werden Konzentrationsmittelwerte und Standardabweichungen der Elemente Cadmium und Blei in Rindernieren angegeben. Die Meßwerte wurden aus Arbeiten zusammengestellt, die nach Belastungsversuchen unter weitgehend kontrollierten Bedingungen und Überwachungsansätzen unterteilt werden können. Diese Tabellen sollen Aufschluß geben über die Abhängigkeit der Meßwertvarianz vom Versuchsansatz.

Mittlere Cadmium- und Bleikonzentrationen, jeweilige Standardabweichungen sowie Stichprobenumfänge werden angegeben. Der Schätzer für die Varianz der Konzentrationsergebnisse wird aus der angegebenen Standardabweichung abgeleitet. Als handliche Hilfsgröße wird der Variationskoeffizient (cv%) angegeben.

Quellenverzeichnis zu den Tabellen 5 und 6:

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| (1) ZMUDSKI et al., (1983) | (10) WRIGHT et al., (1977) |
| (2) BRATTON et al., (1981) | (11) HOFMANN et al., (1981) |
| (3) SCHENKEL u. MERKLE, (1982) | (12) KREUZER et al., (1978) |
| (4) BUNZL et al., (1981) | (13) JARK (1980) |
| (5) BERTRAND et al., (1981) | (14) KREUZER et al., (1979) |
| (6) KIENHOLZ et al., (1979) | (15) KREUZER et al., (1982) |
| (7) JOHNSON et al., (1981) | (16) ANDERSEN u. ENGBERG, (1975) |
| (8) LAMPHERE et al., (1984) | (17) AGTHE u. DICKEL, (1980) |
| (9) NEATHERY et al., (1974) | (18) SCHMIDT et al., (1988) |

Tabelle 5. Cadmiumkonzentrationen in Rindernieren.

EXPOSITION		n	Cd (mg/kg)		cv %	Quelle
			$\bar{x}$	s		
1. GRUPPE : Kontrollierte Fütterungsversuche						
CdCl ₂	K:	8	0,3	0,1	33	(8)
	E:	8	36,4	4,5	12	
¹⁰⁹ CdCl ₂	E:	6	0,106	0,056	5	(9)
Klärschlammbeaufschlagte Weiden	K:	8	0,27	0,10	37	(5)
	E:	8	0,28	0,27	96	
	E:	8	0,24	0,08	33	
Baggerschlammbeaufschlagte Weiden	K:	4	0,751	0,263	35	(3)
	E:	4	1,007	0,237	24	
Klärschlammbeaufschlagter Ackerboden		22	0,21	0,08	38	(11)
Kontaminierte -Maissilage		19	1,52	0,11	7	(11)
-Kartoffelschlempe		6	0,46	0,13	28	
Klärschlammverschnittenes Futter	K:	6	1,19	0,14	12	(7)
	E:	6	4,55	1,24	9	
2. GRUPPE : Überwachungsansätze						
Futterflächen						
-auf nicht exponierten Böden		94	0,73	0,62	85	(14)
-auf bleihaltigen Böden		40	0,91	0,91	100	
-in Überschwemmungsgebiet		65	0,65	0,52	80	
-im Raum Ingolstadt 1		44	0,154	0,077	50	(15)
-im Raum Ingolstadt 2		40	0,26	0,221	85	
-im Raum Ingolstadt 3		52	0,26	0,169	65	
-ohne Punktemittenten-Nähe		50	1,08	1,30	> 100	(17)
-in Punktemittent-Nähe		37	1,13	1,14	> 100	
Dänemark:						
-Süd-Jütland		50	1,98	1,17	59	(16)
-Zentral-Jütland		50	0,93	0,49	53	
-Nord-Jütland		50	1,25	0,87	70	
Oberbayern		108	0,83	0,64	77	(18)
Schwäbisch-bayerischer Voralpenraum		295	0,314	0,259	82	(12)

Tabelle 6. Bleikonzentrationen in Rindernieren.

EXPOSITION		n	Pb (mg/kg)		cv %	Quelle
			$\bar{x}$	s		
1. Gruppe: Kontrollierte Fütterungsversuche						
Pb-Acetat	K:	4	0,11	0,02	18	(1)
	E:	4	49,49	32,54	67	
	E:	10	88,00	19,50	22	
Pb-Acetat	K:	6	0,12	0,006	22	(2)
	E:	6	59,08	11,78	20	
	E:	6	4,98	0,83	17	
Klärschlammbeaufschlagte Weiden	K:	8	1,83	3,24	> 100	(5)
	E:	8	1,39	2,02	> 100	
	E:	8	0,76	1,87	> 100	
Baggerschlammbeaufschlagte Äcker	K:	4	1,298	0,170	13	(3)
	E:	4	1,933	0,439	23	
Klärschlammverschnittenes Futter	K:	6	0,95	0,09	9	(7)
	E:	6	10,8	0,9	8	
2. Gruppe : Überwachungsansätze						
Futterflächen						
-auf nicht exponierten Böden	108	0,71	0,57	80	(14)	
-auf bleihaltigen Böden	40	3,44	2,09	61		
-in Überschwemmungsgebiet	65	2,42	1,89	78		
-in Raum Ingolstadt 1	48	0,23	0,10	43	(15)	
-in Raum Ingolstadt 2	47	0,23	0,08	35		
-in Raum Ingolstadt 3	52	0,23	0,08	35		
-in Bleiminienähe	35	1,94	1,8	93	(4)	
- ohne Punktemittenten-Nähe	50	0,06	0,08	> 100	(17)	
- in Punktemittent-Nähe	37	0,25	0,23	92		
Dänemark						
-Süd-Jütland	50	0,39	0,11	28	(16)	
-Zentral-Jütland	50	0,32	0,08	25		
-Nord-Jütland	50	0,32	0,09	28		
Schwäbisch-bayerischer Voralpenraum	295	0,35	0,24	69	(12)	

III EIGENE UNTERSUCHUNGEN

Im Abschnitt "Eigene Untersuchungen" wird sowohl die Theorie des Ansatzes "Kombiniertes Schadstoff-Monitoring" wie auch das zu praktischer Durchführung nötige Instrumentarium entwickelt.

Im Teil A dieses Abschnittes wird der Zwei-Stufen-Ansatz beschrieben, der zu effizienteren Schutz des Verbrauchers vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln führen soll:

1. Stufe: Für landwirtschaftliche Produktionsräume werden Kennwerte für spezifische Schadstoffbelastungen erarbeitet, durch Vergleich werden Belastungsschwerpunkte identifiziert.
2. Stufe: Überwachungskapazitäten werden auf die Lebensmittel konzentriert, die in solchen besonders belasteten Gebieten produziert werden.

Im Teil B werden die Untersuchungen und Ergebnisse dargestellt, die zur Lösung der praktischen Probleme bei der Durchführung des "Kombinierten Schadstoff-Monitoring" führten. Diese Studie wurde exemplarisch für die Schadstoffe Cadmium und Blei durchgeführt; dabei wurden folgende Bereiche bearbeitet:

- Chemische Analytik
- Probennahme-Strategie
- Erweiterung des Probensatzes um Zahngewebe als Indikator regionaler Bleiexposition
- Entwicklung eines Schnellverfahrens, um die Informationen aus der Monitoringaktivität schnell in Verbraucherschutzmaßnahmen umsetzen zu können.

III.A Konzeptentwicklung: "Kombiniertes Schadstoffmonitoring"

III.A.1 Arbeitsmodell: *Vergleich von Schadstoffexpositionen landwirtschaftlicher Produktionsräume von Lebensmitteln*

Beim Stand der heute verfügbaren physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden ist eine routinemäßige Kontrolle aller Schlacht tierkörper auf Umweltchemikalien aus Zeit- und Kostengründen praktisch nicht durchführbar. Die Vorverlagerung selektiver Probennahme in die Erzeugergegend dürfte wirtschaftliche und wirksame Überwachung ermöglichen; dann wäre ein Überblick über die Schadstoffexposition gesichert, der dann gezielte Verdachtsuntersuchungen zulässt.

Das Konzept, über regionale Unterschiede der Umweltbelastung das Kontaminationsrisiko dort erzeugter Lebensmittel abzuschätzen, wird als "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" bezeichnet.

Dabei wird ein zu überwachender Großraum in Untersuchungseinheiten ("Monitoring-Einheiten", ME) unterteilt, innerhalb derer die Schadstoffbelastung als gleichförmig angenommen werden kann. Die Rinder, die innerhalb einer Monitoring-Einheit aufgezogen, gehalten und mit bodenständigem Futter ernährt werden, bilden das Integrationsystem für Schadstoffe. Die mittlere Schadstoffkonzentration ihrer entsprechenden Akkumulatorgewebe ergibt den Belastungskennwert der betreffenden Einheit. Aus den Belastungsschätzungen soll das Kontaminationsrisiko für dort erzeugte Produkte Rindfleisch und Kuhmilch, aber auch für alle anderen Grundnahrungsmittel, die in dem selben Raum erzeugt werden, abgeleitet werden (Abb. 2).

Dieser Überwachungsansatz soll ermöglichen, Belastungsspitzen aufzudecken und Überwachungsaktivität auf diejenigen Lebensmittel zu konzentrieren, die aus als "überdurchschnittlich belastet" identifizierten landwirtschaftlichen Produktionsräumen stammen. Belastungsunterschiede müssen bei Sicherung gleicher Testtechnik statistisch objektiviert werden.

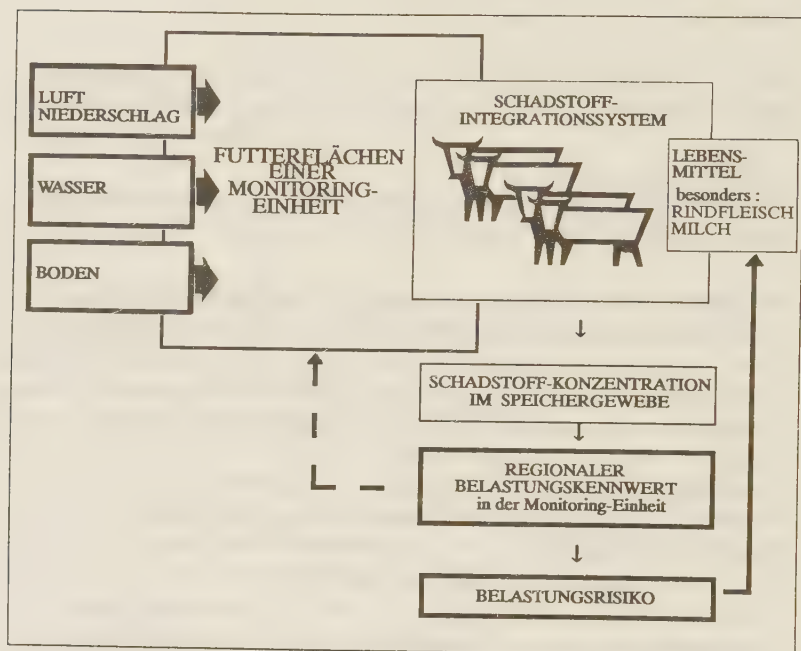


Abbildung 2. Konzeptvorschlag für "Kombiniertes Schadstoffmonitoring"

III.A.1.1 Statistisches Verfahren

Es wird von der Modellvorstellung ausgegangen, daß die Tiere innerhalb einer Monitoring-Einheit einer Population angehören. Unterschiedliche Populationen müssen bezüglich des Merkmals "regionale Schadstoffbelastung" gegeneinander abgegrenzt (Test auf unterschiedliche Effekte) und ein Belastungsprofil (Schätzer des Effektes der einzelnen ME) soll erstellt werden. Dazu bietet sich die Varianzanalyse, insbesondere die Einfachklassifikation an. Beim Vergleich der Belastungskennwerte einzelner Monitoring-Einheiten liegt demnach ein Mehrstichproben-Problem vor. Das Test-Problem wird nachfolgend am vereinfachten Beispiel des Vergleichs von zwei Überwachungseinheiten erläutert.

Aus den Populationen der beiden Untersuchungsräume werden Stichproben gezogen, $x_{1,1}, \dots, x_{1,n_1}$ sei die Stichprobe für das Untersuchungsgebiet 1, $x_{2,1}, \dots, x_{2,n_2}$ die Stichprobe für das Untersuchungsgebiet 2, daraus werden Schätzer $\hat{m}_1$ und $\hat{m}_2$ für die unbekannten Belastungswerte m_1 und m_2 berechnet. Die Entscheidung, ob die wahren (an sich unbekannten) Belastungskennwerte der beiden Untersuchungsgebiete verschieden sind, wird mit statistischen Testverfahren getroffen.

Da die Entscheidungsgrundlage zufällige Stichproben sind, ist auch das Ergebnis zufällig. Die Größe der Zufallsabhängigkeit ist über den Stichprobenumfang (n) steuerbar. Dieser wiederum ist von den Testparametern Fehler 1. Art (α), Fehler 2. Art (β), Größe des zu erkennenden Unterschieds (Δh) und der Varianz (σ^2) abhängig.

In Abhängigkeit von α und β sowie einer Hilfsgröße d werden die Stichprobenumfänge errechnet, wobei diese der Quotient aus Δh und s (s wird aus σ^2 berechnet) ist. Mit steigendem Wert von d sinkt der Stichprobenumfang bei festgehaltenen Niveaus von α und β . Je kleiner die zu erkennenden Belastungsunterschiede angesetzt werden und/oder je größer die Varianzen sind, desto größer muß die Zahl der Stichproben sein. Diese Zusammenhänge sind von COHEN (1977) beschrieben und Mindeststichprobenumfänge in Abhängigkeit von d , α und β tabelliert worden (COHEN, 1977; Seite 55).

III.A.1.2 Steuerung der Aussageschärfe

Während die Parameter α , β und Δh in Abhängigkeit vom Ziel der Untersuchung und von vorhandenen Erfahrungen festgelegt werden können, hängt die Streuung (σ^2) von der Struktur der Grundgesamtheit ab.

Das Untersuchungsziel "unterschiedliche Schadstoffbelastung" wird als Alternativhypothese H_1 formuliert. Nur so kann die Annahme dieser Hypothese durch die Wahl

des Fehlers 1. Art abgesichert werden. Der Test soll auf dem Niveau $\alpha=0,05$ durchgeführt werden. Einerseits hat sich dieses Niveau als Standard etabliert, zum andern soll die Möglichkeit eines falsch-positiven Ergebnisses gering gewählt werden.

Die Festlegung der Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 2. Art ist im vorliegenden Fall von geringerem Belang, weil dann ein in Wirklichkeit bestehender Unterschied nicht bestätigt wird. Aus diesem Ergebnis ist also noch kein Handlungsbedarf abzuleiten.

Zur Umsetzung des Modells "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" sollen Erkenntnisse an einem ausgewählten Probenkollektiv gewonnen werden, die zu einer endgültigen Festsetzung des kleinsten zu erkennenden Unterschiedes (Δh) zwischen regionalen Cadmium- und Bleibelastungen führen.

III.A.2 Struktur und Varianz der Grundgesamtheit

Da die Beobachtungen der Merkmalsausprägung "Schadstoffbelastung" an nach dem Zufallsprinzip ausgewählten Elementen durchgeführt werden, sind auch die daraus abgeleiteten Größen der Belastungskennwerte Zufallsvariable.

Dieser Sachverhalt wird im Modell (1) formal dargestellt.

$$\text{Modell (1): } X_1 = m_1 + e_1$$

mit Erwartungswert $E(e_1) = 0$ und Varianz $\text{VAR}(e_1) = \sigma^2$

X_1 : Zufallsvariable "Belastungskennwert"

m_1 : fester aber unbekannter Belastungswert

e_1 : zufälliger Fehler

In diesem einfachen Modell (1) sind im zufälligen Fehler e_1 noch alle, auch meßbare Störgrößen subsumiert.

Unter Störgrößen oder Störfaktoren werden Faktoren verstanden, die in unterschiedlicher Ausprägung auf ein betrachtetes Merkmal, hier "Schadstoffbelastung", Einfluß nehmen.

Die Grundgesamtheit besteht hinsichtlich dieser Merkmale aus verschiedenen Schichten. Diese entstandenen Schichten sind in sich weniger heterogen als untereinander.

Da mittels Proben von Rindern die Belastungskennzeichnung eines Raumes erreicht werden soll, kann es vorteilhaft sein, nur mit einer bestimmten Schicht aus der Grundgesamtheit weiterzuarbeiten.

Wenn es gelingt, in der Grundgesamtheit meßbare Störgrößen zu identifizieren, können diese aus dem Zufallsglied herausgenommen werden und als eigenständige Größen das Modell erweitern. Im erweiterten Modell (2) wird dann die Varianz des Erwartungswertes $E(e^*)$ nicht mehr allein durch eine zufällige Schwankung, sondern auch durch eingebrachte Störgrößen erklärt.

$$\text{Modell (2): } X_1^* = m_1^* + \text{Störgrößen} + e_1^* \\ \text{mit Erwartungswert } E(e_1^*) = 0 \text{ und } \text{VAR}(e_1) = \sigma_2^* < \sigma_2.$$

Erkannte Störgrößen können auf zweierlei Weise berücksichtigt werden. Entweder wird der beobachtete Belastungswert rechnerisch korrigiert oder die Stichproben werden aus einer Schicht gezogen, die bezüglich dieser Störgrößen homogen ist. In beiden Fällen wird die Varianz reduziert.

Die Verkleinerung der Varianz schafft eine Effizienzsteigerung. Sie bewirkt bei Beibehaltung von α , β , und Δh bewirkt eine Verkleinerung des Mindeststichprobenumfanges, oder es wird bei gleichem Stichprobenumfang eine schärfere Testaussage ermöglicht. Eine genaue Kenntnis über die Struktur der Grundgesamtheit beugt auch der Gefahr vor, eine ungünstige Stichprobe zu ziehen. Vorhandene Strukturbesonderheiten können in der auszuarbeitenden Probennahme-Strategie berücksichtigt und so große Stichprobenfehler verhindert werden.

III.A.3 Störgrößen

Wenn Nieren als Indikatororgane gewählt werden und hierin bei verschiedenen Rindern die Cadmium- und Bleikonzentrationen bestimmt werden, hängt die Streubreite dieser Meßwerte offensichtlich auch vom Untersuchungsansatz ab. Bei Fütterungsversuchen sind tendenziell kleinere Streuungen zu beobachten als bei Monitoringansätzen (Tabellen 5 und 6). Bei letzteren können diese Meßwert-Streuungen zurückgeführt werden auf:

- unterschiedliche Probengewinnung und -untersuchung (Abb. 3, Block 1)
- unterschiedliche Herkunft der Rinder (Abb. 3, Block 2)
- rindeigentümliche Störfaktoren (Abb. 3, Block 3).

Es wird angestrebt, diese Ursachen weitmöglichst zu eliminieren. Hierzu dienen die im folgenden Teil III.B zusammengefaßten Untersuchungen über Standardisierungsmöglichkeiten der chemischen Analytik und der Probennahme.

BLOCK 1**Probennahme:**

Dauer und Zeitpunkt der Probennahme

Technik der Probenentnahme, Transport und Lagerung der Proben

Analytische Unsicherheit :

Probenvorbereitung / Aliquotisierung

zufälliger Meßfehler

BLOCK 2**Sammelfaktor "REGION" =
Gesuchte Größe**

Er enthält alle Faktoren, die
unterschiedlichen Belastungs-
grad einer Überwachungsein-
heit bedingen

BLOCK 3

Rasse
Nutzungsrichtung
Geschlecht
Futterzusammensetzung
Alter
Leistung
Befindlichkeit

**INDIVIDUUMSPEZIFISCHE
STÖRGROSSEN**

Abbildung 3 . Faktor-Gruppen, die die Schadstoffspeicherung beeinflussen können

III. B Praktische Untersuchungen zur Umsetzung des Konzeptes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring"

- *Schadstoffrepräsentanten: Cadmium und Blei*
- *Speichergewebe: Niere*

III.B.1 Standardisierung der Schwermetallanalytik im Probengut

Ergebnisse von Ringversuchen zeigen, daß der derzeitige Leistungsstand der Spurenelementanalytik nicht a priori richtige, den "wahren" Analytgehalt der untersuchten Probe möglichst gut treffende Analysedaten erwarten läßt (TÖLG, 1978; 1987; MUNTAU, 1986). Bei der Bestimmung von Elementen in einem Konzentrationsbereich zwischen ng/g und µg/g sind Richtigkeit und Repräsentanz analytischer Daten nicht selbstverständlich.

III.B.1.1 Methodenwahl

Wie jede Untersuchungsmethode, so ist auch jede analytische Methode zur Cadmium- und Bleibestimmung mit einem Zufallsfehler behaftet. Die Größe dieses zufälligen Fehlers und der darauf zurückzuführende Streuungsanteil der Meßwerte hängen von der jeweils gewählten analytischen Methode ab. Der auf der Basis von Analysedaten bestimmte Mindeststichprobenumfang wird davon ebenfalls beeinflusst.

Der so festgestellte Mindeststichprobenumfang bleibt nur gültig, wenn die Rahmenbedingungen für sein Zustandekommen beibehalten werden. Die analytische Methode zur Quantifizierung der Gehalte von Cadmium und Blei wird für diese Arbeit so gestaltet, daß sie bei Praktizierung des Konzeptes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" beibehalten werden kann.

Die Konzentrationen von Spurenelementen in Geweben verschiedener Individuen (Rindern) variieren stark, folglich kann ein aussagekräftiges Ergebnis nur durch zahlreiche Stichproben gewonnen werden.

Für das Untersuchungssubstrat muß eine analytische Methode entwickelt werden, die erhöhten Probendurchsatz erlaubt. Eine schnelle Analysenmethode kann angemessen sein, auch wenn dies etwas zu Lasten der Analysenrichtigkeit geht.

Wenn das erreichbare Höchstmaß an Richtigkeit die Meßlatte wäre, würde die für Re-

präsentativität geforderte Datenmenge nicht erreicht werden. Solange eine Steigerung der analytischen Richtigkeit nur zu Lasten des Probendurchsatzes geht, ist ein Kompromiß zwischen Richtigkeitsgrad und Datenmenge geboten.

Die Kenntnis der Leistungsgrenze der Bestimmungstechnik ist für adäquate Methodenentwicklung und sachkundige Dateninterpretation unentbehrlich. Die Bestimmungstechnik wird intern auf konstante Qualität kontrolliert, d.h. auf adäquate Sensitivität und Reproduzierbarkeit.

Dauer der Analysen sowie Anschaffung und Unterhalt der Instrumente sind Kostenfaktoren. Unter den Bedingungen erhöhten Probendurchsatzes und kostengünstiger Analytik dürften für die Cadmium- und Bleibestimmungen als Bestimmungstechniken nur die Voltammetrie in der Version "**Differentielle Pulsinversvoltammetrie**" (DPASV) und die **Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)** in Betracht kommen.

Die **Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie (IDMS)** ist aufgrund langjähriger Bewährung bei Ringversuchen und Zertifikationen für einige Elemente, darunter auch Cadmium und Blei, als definitive Standardisierungsmethode anerkannt (MUNTAU, 1984; 1986; STOEPLER, 1981; NÜRNBERG, 1979). Die Nutzung des außerordentlichen Präzisions- und Richtigkeitspotentials dieser Methode bleibt aber wegen hoher Gerätekosten, Dauer des Analyseanges und höchster Anforderungen an den Analytiker der Grundlagenforschung und speziellen Aufgabenstellungen innerhalb analytischer Qualitätskontrolle vorbehalten.

Ähnliches gilt für Bestimmungstechniken wie **Funkenquellen-Massenspektrometrie (SSMS)** und Partikelaktivierungstechniken.

Neutronenaktivierungsanalysen (INAA) sind als Routinemethoden ebenfalls ungeeignet, denn sie setzen Neutronenbestrahlung der Probe in einem Reaktor voraus, dessen hohe Unterhaltskosten auf die Untersuchungsproben umgelegt werden müßten. Der Vorteil der Methode, praktisch kontaminationsfrei und simultan ein großes Elementspektrum bestimmen zu können (STOEPLER, 1981), bleibt speziellen Fragestellungen vorbehalten.

Im Rahmen vorliegender Arbeit wird diese Methode auf der Basis einer Zusammenarbeit mit dem "Consiglio Nazionale delle Ricerche, Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione", Pavia (Italien) zu Homogenitäts- und Kontaminationsstudien bei maschineller Probenzerkleinerung angewendet.

Energiedispersive Röntgenfluoreszenz erwies sich in Vorversuchen als zu wenig sensitiv.

Die Empfindlichkeit der **Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)** reichte für die Cadmium- und Bleibestimmungen in den Untersuchungspro-

ben im Rahmen des Monitorings ebenfalls nicht aus. Dies wurde in Vorversuchen mit den selbsthergestellten Referenzmaterialien "Fleisch" und "Rinderzahn" (Anhang 5) festgestellt. Die zu wählende analytische Methode muß ihre Cadmium- und Bleigehalte (Tabelle 7) abdecken können.

Tabelle 7. Mittlere Elementkonzentrationen ($\bar{x}$) und Standardabweichungen (s) in selbst hergestellten Referenzmaterialien "Fleisch" und "Rinderzahn"

Element	Methode	Elementkonzentrationen (mg/kg TM)			
		Fleisch		Rinderzahn	
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
Fe	DCP	880	28	4,7	0,5
Mg	ICP	2618	33	7412	330
Zn	ICP	65	2	87	2
Al	DCP	675	20	115	2
Mn	ICP	28	2	1,5	0,04
Ni	ICP	26	2	1,8	0,3
Sr	ICP	30	2	107	4
Cu	ICP	4,6	0,5	0,17	0,03
Cd	DPASV	0,16	0,03	0,049	0,008
Cr	RNAA	1,7	0,4	0,57	0,03
Co	INAA	2,0	0,3	0,05	0,02
Se	RNAA	2,4	0,4	1,3	0,6
Pb	DPASV	1,9	0,3	3,0	0,3
Hg	CVAAS	0,29	0,04	0,010	0,005

(Quelle: Dirscherl et al., 1987)

III.B.1.1.1 Elektrochemische Bestimmungsmethoden

Voltammetrische Methoden in Verbindung mit geeignetem Probenaufschluß zeichnen sich durch extreme Sensitivität mit hoher Richtigkeit und guter Reproduzierbarkeit aus (NÜRNBERG et al., 1979; VALENTA et al., 1977) und ermöglichen zugleich die Bestimmung mehrerer Elemente in einem Arbeitsgang. NARRES et al. (1984) demonstrierten die Leistungsfähigkeit der differentiellen Pulsinversvoltammetrie (DPASV) auch für Elementbestimmungen in Muskulatur und inneren Organen von Schlachtrindern; die Autoren berichteten über die Bestimmung von Zn, Cd, Pb und Cu in einem einzigen Analysengang bei Verwendung der Quecksilbertropfenelektrode mit hängendem Tropfen (HMDE).

Bestimmungsgrenzen dieser Methode in wäßrigen, leicht salzsauren Analytlösungen werden im Routinebetrieb für Cd mit 0,2 ng/ml und für Blei mit 0,5 - 1 ng/ml angegeben (HASSE,1987).

NÜRNBERG (1979) unterstreicht das gute Kosten-Nutzen Verhältnis bezüglich Qualität und Informationsmenge dieser Bestimmungstechnik, STOEPLER (1977) vergleicht die Anschaffungskosten eines voltammetrischen Arbeitsplatzes mit denen einer atomabsorptionsspektrometrischen Ausrüstung und zeigt, daß letztere mindestens doppelt so teuer ist.

Eingeschränkt wird die Anwendung dieser Methode dadurch, daß vollständige Mineralisation der Probe Voraussetzung ist (NÜRNBERG,1978). Reste organischer Matrixbestandteile stören die Austauschvorgänge an der Quecksilberelektrode (ELINDER und LIND, 1980). Diese Qualität von Aufschlüssen ist nur in mehreren Arbeitsschritten erreichbar, bedeutet also langwierige Probenaufbereitung unter extremen Kautelen zur Minimierung von Sekundärkontamination (SCHRAMMEL et al., 1987).

Seit kurzem wird ein geschlossenes Hochdruckveraschungssystem (HPA) angeboten, das die Proben in einem einzigen Schritt zu einer Aufschlußlösung geforderter Qualität verarbeitet (KNAPP, 1984; SCHRAMMEL et al., 1987). Die ca. vierstündige Veraschungsprozedur, eine auf sieben Proben beschränkte Kapazität und der hohe Anschaffungspreis von derzeit mehr als DM 60 000,- dürften dem routinemäßigen Einsatz enge Grenzen setzen.

III.B.1.1.2 Atomabsorptionsspektrometrie

Die neueren AAS-Techniken zählen mit zu den empfindlichsten Elementbestimmungsverfahren (WELZ,1983). Von diesen Verfahren hat - weil automatisierbar - vor allem die flammenlose Geräteversion, elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitofen (ET-AAS), die meiste Anwendung gefunden, obwohl diese Version analytisch nicht zuverlässig ist. NÜRNBERG (1979) schildert Fehlerquellen: Unspezifische Absorptionen, Verluste vor der Probenatomisierung, Matrixeinflüsse führen zu Signaldepressionen, Reaktionen zwischen Probenbestandteilen und Graphitwand lassen Carbide entstehen. Analysendaten können nur verwendet werden, wenn ihre Richtigkeit durch Gegenmessung von aus den jeweiligen Untersuchungsproben ausgewählten Kontrollproben mit einer unabhängigen Methode gesichert wird (NÜRNBERG,1979; STOEPLER,1981,1983). Grundsätzlich gilt auch für die Atomabsorptionsspektrometrie, daß Analytgehalte nur nach Abtrennung organischer Probenbestandteile bestimmt werden können. Es hat sich aber gezeigt, daß für spektroskopische

neralisierung also nicht zwingend ist (STOEPLER und BACKHAUS, 1978). Verschiedene Kompensationssysteme können in engem Rahmen verfälschenden Einfluß durch unspezifische Untergrundsignale korrigieren (WELZ, 1983). Da diese Methode nicht die hohe Qualitätsstufe eines Aufschlusses für die Voltammetrie voraussetzt, kann die Probenvorbereitung in einem Arbeitsgang durchgeführt werden. Bewährt haben sich Naßaufschlußverfahren mit Salpetersäure in geschlossenen Systemen (STOEPLER und BACKHAUS, 1978; STOEPLER et al., 1979). Weitgehende Abtrennung organischer Probenbestandteile ist Voraussetzung, wenn Signale von Elementen mittels einer aus wäßrigen Analytlösungen erstellten Bezugsfunktion quantifiziert werden sollen.

Die wesentlichen Nachteile der Methode ET-AAS mit Graphitofen sind zum einen ihre Unzuverlässigkeit, die zu stetiger Überprüfung der Meßwerte zwingt, zum anderen der unvermeidliche Probenaufschluß, der den Elementgehalt der Probe verändern kann.

III.B.1.1.3 **Solid Sample Zeeman Atomic Absorption Spectrometry als Methode der Wahl für die Routineanalytik:** *Schwermetallbestimmung ohne probenvorbereitende Matrixabtrennung*

Eine neukonzipierte ET-AAS-Variante mit Graphitofen soll die direkte Bestimmung eines weiten Spektrums von Elementen in Proben ohne vorausgehende Verfahren zur Matrixabtrennung erlauben. Das Zusammenspiel von großem Probenraum, L'vov-Plattform und potenter Untergrundkompensation, die den direkten Zeeman-Effekt ausnutzt, soll in der Lage sein, die in der Atomisierungsphase auftretenden Störungen auszugleichen. Für diese Bestimmungstechnik hat sich der Begriff "Feststoff-ZAAS", als Abkürzung "SS-ZAAS", eingeführt.

Die Monographie von STURGEON und CHAKRABARTI (1978) ist den Grundlagen der ET-AAS gewidmet; die Theorie der Zeeman-AAS wird von DE LOOS-VOLLEBREGHT und DE GALAN (1985) in einer Übersichtsarbeit beschrieben. Aufbau und Funktion des SS-ZAAS werden ausführlich von KURFÜRST (1983 a, b), KURFÜRST et al. (1983) und ROSOPULO et al. (1983) dargestellt.

Die Wahl dieses Bestimmungsverfahrens verspricht große Erleichterung in der Laborroutine durch weitgehendes Freikommen von Blindwertproblemen. Der Kontamination durch Raumluft kann durch Probenvorbereitung in Tisch-Reinluftkabinen vorgebeugt werden. Die Möglichkeit der "Direktanalyse" bei weitgehender Freiheit von schwankenden Chemikalien- und Gefäßblindwerten ist auch im Sinne dieses Arbeitskonzeptes vorteilhaft. Der Anteil methodenbedingter Varianz, der auf die schlechte Reproduzierbarkeit des Analytblindwertes zurückzuführen ist, wird minimiert.

Trotz der Vorteile muß die Leistungsfähigkeit dieses Analysensystems für Cadmium- und Bleianalysen in den Untersuchungsmatrizes Rinderniere und Rinderzahn erst geprüft werden. Bisher sind wenige Publikationen über Routineanwendung dieser Bestimmungstechnik erschienen. Meist wurde nur die Untersuchung von Referenzmaterial beschrieben (KURFÜRST und RUES, 1981; ROSOPULO et al., 1983).

III.B.1.2 Überprüfung der analytischen Leistungsfähigkeit der SS-ZAAS

Die Qualität der Meßdaten, die mit SS-ZAAS erreicht werden kann, soll in diesem Kapitel dokumentiert werden.

Zur Qualifizierung werden Leistungsparameter für die SS-ZAAS erarbeitet. Sie werden mit den entsprechenden Parametern bewährter Meß-Systeme verglichen. Dabei ist zu klären, ob die Analysendaten trotz Beschränkung auf wenige Milligramm richtig und repräsentativ sind. Der mit dem Begriff "Leistung" verknüpfte Teilaspekt Probendurchsatz kann erst nach längerer Routineerfahrung zufriedenstellend beantwortet werden.

Wäßrige Analytlösungen sind für den qualifizierenden Leistungsvergleich ungeeignet. Proben, die zum Gerätetest eingesetzt werden, sollten den später zu analysierenden in Zusammensetzung von Haupt- und Spurenelementen möglichst ähnlich sein und vergleichbare analytische Schwierigkeiten bereiten (MUNTAU, 1986). Darüberhinaus müssen in diesen Proben in gleichen Massen immer gleiche Analytmengen enthalten sein. Die Probengattung "Referenzmaterial", die diese Forderung erfüllt, wird in Anhang 1 vorgestellt.

Die direkte Elementanalyse mit der SS-ZAAS kann nur in kleinsten Massenanteilen der zu untersuchenden Probe durchgeführt werden. Deswegen muß erst die Kompatibilität des zum Gerätetest eingesetzten Referenzmaterials mit dem zu validierenden Meßsystem gesichert werden. Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen werden in III.B.1.2.1.2 beschrieben.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels (III.B.1.2.2) wird in einem qualifizierenden Methodenvergleich die Leistung der Bestimmungstechnik SS-ZAAS der anderer Systeme gegenübergestellt.

III.B.1.2.1 Wahl der Referenzmaterialien zur Durchführung des qualifizierenden Methodenvergleiches

Zur Dokumentation und Bewertung des Routine-Meßsystems sollte ein aus Rindern hergestelltes Referenzmaterial verfügbar sein. Da solches Material nicht zu kaufen ist und im Rahmen dieser Arbeit kein weiteres Referenzmaterial hergestellt werden konnte, mußte der Kompromiß eingegangen werden, mit Testmaterial anderen Ursprungs zu arbeiten.

Die Cadmiumbestimmungen werden in Aliquoten des zertifizierten Referenzmaterials BCR 186 "Pig Kidney" durchgeführt.

Es gibt Hinweise, wonach in diesem Material das Element Blei nicht ausreichend gleichförmig verteilt ist (BCR, 1986). Deswegen wird die Mindestmasse, für die akzeptable Bleiverteilung gewährleistet wird, auf 500 mg erhöht (BCR, 1986). Unter diesen Bedingungen erscheint dieses Referenzmaterial nicht zur Prüfung der mit der SS-ZAAS erreichbaren analytischen Leistung bezüglich der Bleibestimmung einsetzbar. Als Ersatz wird das zertifizierte Referenzmaterial NBS 1577 "Bovine Liver" verwendet.

Der Vergleich der matrixbestimmenden Komponenten in der Laborprobe "Rinderniere" und den verwendeten Referenzmaterialien soll den Kompromiß plausibel machen. Bezüglich matrixbestimmender Komponenten wird zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der Laborprobe "Rinderniere" und den gewählten Referenzmaterialien festgestellt, es gibt keine Hinweise, die die getroffene Wahl disqualifizieren (Tabelle 8).

Tabelle 8. Matrixbestimmende Komponenten in Untersuchungsprobe "Rinderniere" und den Referenzmaterialien "BCR 186" bzw. "NBS 1577"

Matrixkomponente (g/100g)	Rinderniere	BCR 186	NBS 1577
Asche	6	6	5
Fett	2	13	15
Rohprotein	74	75	64
Restwasser	5	4	4
Bindegewebseiweiß	2	-	2

III.B.1.2.1.1 Wahl der Vergleichsgrundlage "Ermittelter Konzentrationswert"

Alle Meßsignale werden anhand wäßriger, leicht angesäuerter Lösungen bekannter Analytlösungen quantifiziert; die bestimmte Elementmasse wird dann normiert (z.B. 1 g Einwaage). Nur auf diesem Weg kann Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Meßmethoden hergestellt werden, da die Beziehung Analytmenge - Signalausbeute für die Art der Bestimmungstechnik spezifisch und auch vom einzelnen Gerät abhängig ist. Für Atomabsorptionsspektrometer mit Zeeman-Untergrundkompensation wird eine stärkere Krümmung der Bezugskurve beschrieben als bei anderen Korrektursystemen (YASUDA et al., 1980).

Dadurch, daß der Vergleich analytischer Leistung anhand von Konzentrationswerten durchgeführt wird, findet eine wesentliche Komponente Berücksichtigung: Die Applikation indirekter Analysenmethoden bedeutet Signalquantifizierung mittels einer Funktion, die an die Bezugspunkte angepaßt wird, die mit bekannten Analytmengen erstellt werden. In der Laborroutine übernehmen elektronische Recheneinheiten Anpassung und Signalauswertung nachfolgender Proben. Es ist wichtig, daß auch der Anpassungsgrad, den einzelne Systeme erreichen, mit in den Methodenvergleich eingeht.

Die Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien gibt weiter die Möglichkeit, analytische Richtigkeit zu kontrollieren. Dadurch wird die Frage beantwortet, ob Analytgehalte in Feststoffen richtig bestimmt werden können, wenn über Bezugsfunktionen quantifiziert wird, die mit der Technik Flüssigkalibration (wäßrige Analytlösungen) erstellt wurden. Dabei dürfte die Zustandsform der Probe weniger von Bedeutung sein als die Tatsache, daß störende Probenmatrixanteile nicht vor der Analyse weitgehend abgetrennt werden.

III.B.1.2.1.2 Überprüfung der Varianzhomogenität der Cadmium- und Bleimessungen in Referenzmaterial-Aliquoten unterschiedlicher Masse

In Abhängigkeit von der Probenmatrix, ihres Elementgehaltes, des Verhaltens bei Erhitzung und den Gerätevoreinstellungen (wie gewählte Resonanzlinie und Verstärkung) ist die Einwaage bei der Anwendung der SS-ZAAS auf wenige Milligramm Trockenmasse der analytischen Probe begrenzt.

Für die verwendeten Referenzmaterialien stellten sich in der Routine Einwaagen zwischen 0,5 und 2,0 mg Trockenmasse ein. Diese Beschränkung der Aliquotmasse fordert einen besonders geringen Grad an Restinhomogenitäten des Materials.

Hersteller von zertifizierten Referenzmaterialien garantieren erst ab gewissen Einwaagegrößen ausreichende Homogenität. Das heißt, daß die Verteilungsunterschiede des Analyten dann so klein sind, daß sie die Richtigkeitskontrolle durch Vergleich von Analysen- und Zertifikationswert nicht mehr stören. Es ist aber anzumerken, daß diese Mindesteinwaagen mit ausreichendem Sicherheitsfaktor bestimmt werden, also nicht die tatsächliche Belastbarkeit des Referenzmaterials widerspiegeln.

Wenn der analysierte Anteil einer Probe kleiner ist als eine angegebene unterste Prüfstufe (GRIEPINK et al., 1983a; 1983b; SCHRAMEL et al., 1979), muß der Homogenitätsgrad erneut geprüft werden.

Die Referenzmaterialien sind Pulver, die aus einzelnen Fraktionen verschieden großer Partikel bestehen. Für jede Partikelgröße ist eine bestimmte Analytfracht charakteristisch. Ein repräsentatives Analysenergebnis kann nur dann erwartet werden, wenn die analytischen Proben so aus dem Gesamtmaterial entnommen werden, daß die einzelnen Partikelklassen im ursprünglichen Mischungsverhältnis repräsentiert sind. Je mehr Größenklassen in der Probe vorhanden sind, desto schwieriger wird dies erreicht (Anhang 1). Die einzelnen Bestandteile folgen unterschiedlichen Sedimentationsraten, weswegen diese Pulver zur Entmischung neigen. Daher ist es wichtig, daß pulverförmige Proben vor Entnahme von Teilproben durch Schütteln neu vermischt werden.

In einer Versuchsreihe wurde untersucht (Anhang 2), ob Zusammenhänge zwischen den mittleren Konzentrationsergebnissen und deren Standardabweichung (s) einerseits und den untersuchten Aliquotgrößen andererseits bestehen. Der Vergleich der mit der SS-ZAAS in den zertifizierten Referenzmaterialien bestimmten Elementkonzentrationen mit den angegebenen Zertifikationsintervallen zeigt sehr gute Übereinstimmung. In den überprüften Gewichtsklassen lassen die untersuchten Größen keine Zusammenhänge erkennen; innerhalb dieser Grenzen können die Referenzmaterialien BCR 186 und NBS 1577 als "Prüfstein" für den qualifizierenden Methodenvergleich herangezogen werden.

III.B.1.2.2 Qualifizierender Methodenvergleich

Da im Rahmen dieser Arbeit an der Zertifikationsaktion "Meat Materials" (CEC, 1986) des Community Bureau of Reference der Kommissionen der Europäischen Gemeinschaft teilgenommen werden konnte, steht Datenmaterial zum Methodenvergleich auf der Basis der damals zu zertifizierenden Referenzmaterialien zur Verfügung. Diese Daten spiegeln zugleich den aktuellen Stand europäischer Schwermetallanalytik wider, da nur spezialisierte Laboratorien aus den einzelnen Mitgliedsländern zur Teilnahme eingeladen waren.

Mit insgesamt drei Gruppen von auf unabhängigen physikalischen Prinzipien basierenden Bestimmungstechniken IDMS, DPASV und AAS mit Varianten Flammentechnik und ET-AAS mit Graphitofen werden die Cadmium- und Bleigehalte der Referenzmaterialien bestimmt; zwischen unterschiedlichen Probenvorbereitungsschritten innerhalb einer Bestimmungstechnik wird nicht differenziert. In der Tabelle 9 sind die Leistungsparameter, nach Bestimmungstechnik gruppiert, aufgelistet. Da alle aufgeführten Analysendaten zur Zertifizierung akzeptiert wurden, folgt daraus, daß diese Werte bei heutigem Stand der Spurenanalytik als **gleichwertig richtig** zu betrachten sind. Für einen direkten Vergleich stehen nur die Leistungen der Cadmiumanalysen im Referenzmaterial BCR 186 "Pig Kidney" zur Verfügung. Wie schon erwähnt (III.B.1.2.1) gibt es Hinweise auf eine nicht ausreichend gleichförmige Bleiverteilung in diesem Material, die sich besonders bei sehr kleinen Probenaliquoten auswirkt. Dennoch werden zur Orientierung die Kennziffern der Bleianalytik aufgeführt, zumal für diese angewendeten Bestimmungstechniken zumeist ausreichend große Aliquotmassen aufgelöst werden.

Tabelle 9. Vergleich der analytischen Leistung verschiedener Bestimmungstechniken im Referenzmaterial BCR 186

Bestimmungstechnik	Cd (mg/g)			Pb (ng/g)		
	$\bar{x}$	s	cv %	$\bar{x}$	s	cv %
IDMS	2,85	0,008	0,3	304	5,21	1,7
	2,84	0,036	1,3	300	15	5
DPASV	2,5	0,16	6	276	51	18
	2,87	0,07	2	308	13	4
	2,48	0,08	3	400	35	9
	2,71	0,14	5	282	31	11
	2,80	0,07	3	344	18	5
	2,85	0,14	5	312	14	5
FL-AAS	2,82	0,16	6			
	2,93	0,07	2	-	-	-
	2,61	0,04	2			
ET-AAS	2,75	0,12	4	328	18	6
	2,67	0,22	8	321	16	5
	2,73	0,12	4	334	24	7
	2,61	0,06	2	304	28	9
	2,56	0,10	4	301	30	11
	3,21	0,12	4	286	20	7

(Quelle: CEC, 1986)

Alle aufgeführten Techniken lieferten gut übereinstimmende Resultate. Zum qualifizierten Vergleich bleibt also nur das Kriterium Präzision. Die Anordnung der einzelnen Techniken entspricht dem Leistungsgefälle.

Der Vergleich zwischen diesen Leistungsdaten und denen, die mit der SS-ZAAS erarbeitet wurden (Anhang 2, Tabellen 1 und 2), spricht für die grundsätzliche Eignung dieser Bestimmungsmethode zur Cadmium- und Bleianalytik; im strengen Sinn ist diese Aussage allerdings nur für das Nierenmaterial gültig.

III.B.1.3 Gewinnung analytischer Proben aus der Laborprobe "Rinderniere" unter Beibehaltung des in die Bestimmungstechnik transferierten Präzisionsniveaus

Der Präzisionsgrad für Cadmium- und Bleianalysen, der mit verschiedenen Analysentechniken in der ideal vorbereiteten Untersuchungsmatrix "Referenzmaterial" erreichbar ist, wird festgestellt. Diese Kennwerte bilden die obere Qualitätsgrenze; im Routinebetrieb kann die einzelne Probe nicht mit dem Aufwand bearbeitet werden, der zur Herstellung von Referenzmaterial gerechtfertigt ist.

Die Art der Laborprobe und der Zweck, zu dem die Analysendaten verwendet werden sollen, bestimmen den erreichbaren und den notwendigen Präzisionsgrad. Die Eignung des Probenmaterials zur Beantwortung der Fragestellung muß vor jeder Interpretation von Analysendaten gesichert sein; bei explorativem Vorgehen ist vorsichtig zu interpretieren.

In diesem Abschnitt wird untersucht, wie die Untersuchungsprobe Rinderniere an die Bestimmungstechnik adaptiert werden kann, mit dem Ziel, das in die Meßtechnik transferierte Präzisionsniveau beizubehalten und repräsentative Belastungsaussagen anhand der bestimmten Elementmengen zu treffen.

Zur Elementbestimmung kann die Rinderniere unterschiedlichen Bearbeitungsverfahren unterzogen werden. Sie sind in Abbildung 4 festgehalten; die Nomenklatur des jeweiligen Bearbeitungszustandes wird in Anlehnung an die IUPAC-Empfehlungen (IUPAC, 1987) gewählt, die englischen Begriffe sind übersetzt.

Es sollen zunächst Cadmium- und Bleigehalte in Nieren eines ausgewählten Rinderkollektives festgestellt werden. Das Einzeltier stellt eine diskrete, identifizierbare Einheit, die **Probeneinheit** dar. Daraus wird eine Niere als Teilprobe entnommen. Die Rinderniere stellt in diesem System die sogenannte **Laborprobe** dar, sie muß in eine an das Meßgerät adaptierte Form gebracht werden. Die Laborprobe wird in einem ersten Bearbeitungsschritt in eine zur Entnahme von Teilproben günstige Zustandsform gebracht, die Niere wird zur **Testprobe** verarbeitet. Die Entnahme von Anteilen aus der Testprobenmasse läßt die **analytische Probe** entstehen. Diese wird entweder direkt oder

nach weiteren chemischen oder physikalischen Behandlungen analysiert. Analytische Proben können zur Durchführung von Wiederholungsmessungen unterteilt werden.

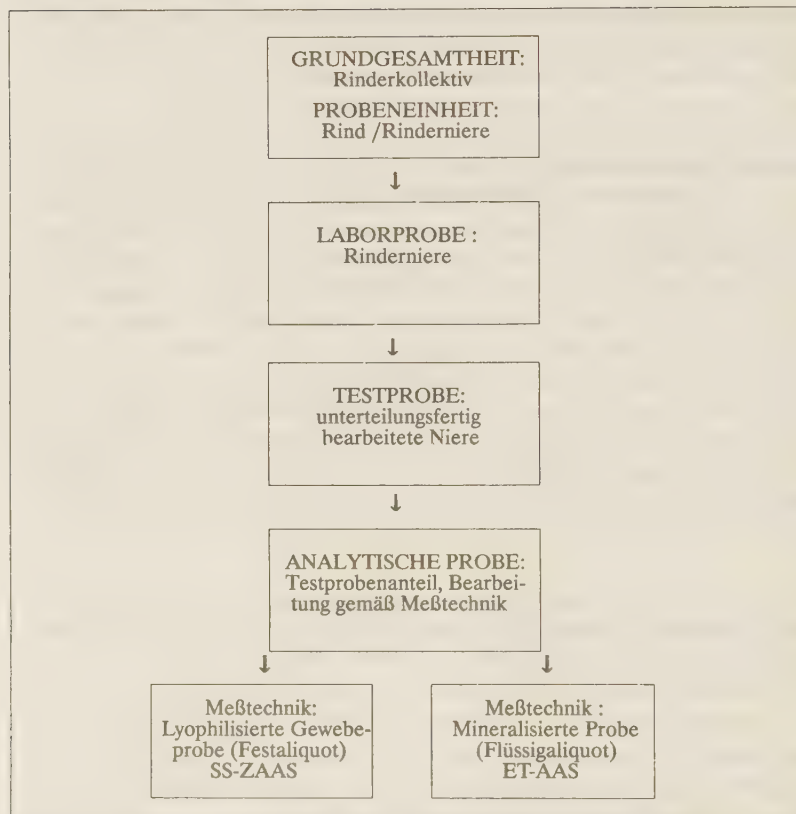


Abbildung 4 . Flußdiagramm der Probenbearbeitungsstufen und Terminologie (IUPAC-Nomenklaturempfehlung,1987)

III.B.1.3.1 Anatomie der Rinderniere und abgeleitete Probenaufbereitungsverfahren zur Überführung der Laborprobe in die Testprobe

Die paarig angelegten Nieren sind beim Rind unterschiedlich geformt. Die rechte Niere ist platt und unregelmäßig oval, die linke Niere hat betont längliche Form, mit einem spitzen cranialen und einem verdickten caudalen Pol, ihre Facies ruminalis ist deutlich abgeflacht (SCHUMMER und NICKEL, 1979). Die linke Niere ist um 25-100 g schwerer als die rechte (DENZER, 1938); für weibliche Tiere wird ein durchschnittliches Gewicht von 1,2 kg, für Bullen von 1,5 kg angegeben (SCHUMMER und NICKEL, 1979). Die Rinderniere wird von einer ausgeprägten Fettkapsel eingehüllt (Capsula adiposa), Ausläufer dieses Nierenfettes ziehen mit Blutgefäßen und Harnleiter durch den Hilus und füllen den Sinus renalis.

Die Capsula adiposa kann stumpf entfernt werden, die Fettausläufer im Sinus renalis aber können nur präparativ entfernt werden. Die Cadmium- und Bleigehalten sind im Fett zwar sehr gering, dennoch gewinnt die im Sinus verbleibende Fettmenge dadurch, daß sie individuumbedingt schwankt, Einfluß auf das Meßergebnis. Die Möglichkeit, daß unterschiedliche Fettgewebemengen die Probe "Niere" verschieden stark verdünnen, ist im Sinne des Arbeitskonzeptes unerwünscht. Die Varianz der Belastungsdaten für das Rinderkollektiv einer Überwachungseinheit wird dadurch möglicherweise vergrößert. Zeitaufwendiges präparatives Entfernen der Fettanteile stellt keinen praktikablen Lösungsweg dar, unvermeidlich wird Nierengewebe mitentfernt. Die unkontrollierbaren Gewebeverluste und die erhöhte Gefahr von Sekundärkontamination durch aufwendigere Probenbearbeitung sind schwerwiegende Nachteile.

Die Vorschrift des Bundesgesundheitsamtes scheint diesem Einfluß keine Bedeutung zuzumessen, jedenfalls beschränkt es sich auf die unpräzise Anweisung "Harnleiter (Ureter) ganz dicht am Nierenpol (m.E. ist der Nierensinus gemeint) absetzen, Nierenrinde und Nierenmark anteilig für die Analyse verwenden" (BGA, 1979).

Die aus der Fettkapsel geschälte Rinderniere ist mehrwarzig und durch Furchen in unterschiedlich grosse Renculi unterteilt. Die Markkegel der einzelnen Renculi werden kapselartig von Rindengewebe umfaßt (SCHUMMER und NICKEL, 1979). Die Capsula fibrosa hüllt die gefurchte Nierenoberfläche ein, sie geht im Sinusbereich in die Adventitia von Sinus, Harnleiter und Blutgefäßen über und sendet Bindegewebstrabekel in die Markzone (GRAU und WALTER, 1967). Die fibröse Nierenkapsel läßt sich leicht von der darunterliegenden Rindensubstanz lösen. Das Nierenrindengewebe (Cortex renalis) setzt sich durch eine schmale Grenzzone, das dunklere Stratum subcorticale, vom Nierenmark (Medulla renalis) ab. Im Nierenmark werden die äußere Zona intermedia und die innere Zona basalis unterschieden. Letztere bildet die Spitzen der Markkegel, die in den Sinus hineinragen.

Für die einzelnen Gewebearten in der Niere werden unterschiedliche Cadmium- und Bleigehalte berichtet. Die höchsten Konzentrationen sind in der Nierenrinde zu finden - dies gilt auch im Verhältnis zu allen anderen Weichgeweben (Tabellen 3 und 4) - die Nierenmarkkonzentrationen sind deutlich geringer (DIRSCHERL et al., 1986; LÜCKER, 1987). Von LÜCKER (1987) wird nachgewiesen, daß ausgehend von den Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde die Gesamtbelastung des Organs zuverlässig errechnet werden kann. Die Beschränkung auf die Nierenrinde bedeutet also keinen Informationsverlust.

Grundsätzlich stehen zwei Möglichkeiten zur Wahl, um aus der komplex aufgebauten Niere eine Testprobe herzustellen. Entweder wird die ganze Niere zu einer Mischprobe verarbeitet oder es wird nur die Nierenrinde untersucht.

Die Aufbereitungs-Möglichkeiten der Niere zur Testprobe sind in Abbildung 5 zusammengefaßt; die Variante "Schnellmethode" wurde zwecks Vollständigkeit hinzugefügt, besprochen wird sie erst in III.B.4. Die Methoden werden schlagwortartig kommentiert.

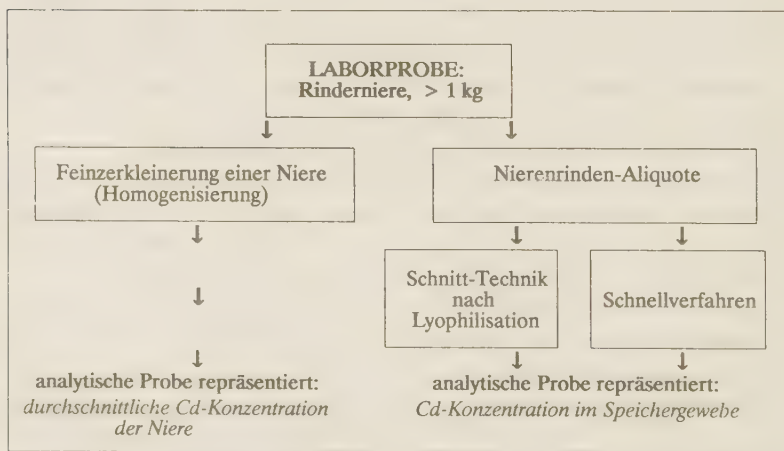


Abbildung 5. Möglichkeiten der Probenbearbeitung

Als Variante zur Aufbereitung der ganzen Niere, wird die Aufbereitung eines Nierenpoles beschrieben (KREUZER et al., 1979; 1982). Vorteil dieses Vorgehens ist, daß weder Nierenfett noch Gefäßanteile aus dem Nierensinus in die Probe gelangen. Diese Technik wird aber nicht in das Versuchsprogramm aufgenommen, da für eine Standardisierung der Schnittführung zum Abtrennen des Poles eindeutige anatomisch-topographische Referenzpunkte fehlen.

Eine Beurteilung der übrigen Behandlungsverfahren ermöglicht nur der Vergleich ihrer Leistungsfähigkeit. Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren sind unter Berücksichtigung des angestrebten Zieles abzuwägen. Das Leistungskriterium ist die Repräsentativität des Probenaliquots. Zur Maßzahl dieses Kriteriums wird der Variationskoeffizient (cv%) der Elementkonzentrationen unabhängiger Analysen von Probenaliquoten bestimmt.

III.B.1.3.2 Leistungsvergleich der einzelnen Probenbearbeitungsverfahren

III.B.1.3.2.1 Testprobe: Mechanisch feinzerkleinerte Rinderniere

Die Laborprobe "Rinderniere" wird durch maschinelle Feinzerkleinerung in "Weichgewebe-Zerhackern" zu einer dickflüssigen Masse verarbeitet, es ist festzustellen, welchen Repräsentativitätsgrad Probenaliquote daraus erreichen.

Abgesehen von der Zustandsform kann diese Bearbeitung auch den ursprünglichen Elementgehalt der Probe verändern. Kontakt der Probe mit Gefäßwänden, Hackmessern und die mit der Aufarbeitung des Organs verlängerte Luftstaubexposition können Quellen von Sekundärkontamination sein. Auftretende Zentrifugal- und Kavitationskräfte sind weitere Einflußfaktoren, die Gehalt und Verteilung der Probenbestandteile beeinflussen können. Deswegen ist vor der Untersuchung des Repräsentativitätsgrad der Probenaliquote zu überprüfen, ob das zur Probenbearbeitung eingesetzte Gerät den Anforderungen der Spurenanalytik genügt.

Die Ergebnisse ausführlicher Vorversuche hierzu (Anhang 3) zeigen einmal, daß nicht davon ausgegangen werden kann, daß haushaltsübliche Gewebezerkleinerer das Probengut nicht kontaminieren. Durch die Eigenkonstruktion einer Zerkleinerungsvorrichtung konnte eine Minimierung der Sekundärkontamination aus dieser Quelle erreicht werden. Diese Voruntersuchungen ergaben weiter keine Hinweise auf Entmischung des Probengutes.

Für den Hauptversuch wurde eine Rinderniere (Laborprobe) unter Einsatz der o. a. Eigenkonstruktion "Weichgewebe-Zerhacker" maschinell feinerzkleinert. Resultate dieser Versuchsreihen sollen den erreichbaren Repräsentativitätsgrad der Aliquote aus mechanisch feinerzkleinertem Rinderniere abklären helfen. Der Ausdruck "Homogenat" wird vermieden, obwohl Homogenisierung der Rinderniere das Ziel ist. Die dickflüssige Testprobe Rinderniere wird jedoch nie ein Homogenat im engeren Sinn sein.

Der Repräsentativitätsgrad der analytischen Probe, die aus der Testprobe entnommen wird, hängt von der nach Aufbereitung verbliebenen Restinhomogenität der Probenbestandteile und von der Aliquotgröße ab. In dieser Versuchsreihe wurde die Aliquotgröße auf 200 mg Frischgewicht eingestellt. Diese Dimensionierung ist die unterste Einwaagegrenze für gängige Druckveraschungsapparaturen und begrenzt den relativen Fehler durch Abdunstung. Für diese Größenklasse von Einwaagen wird der Variationskoeffizient für jeden Probensatz und für jedes Element berechnet. Dieser Wert diene als Kennzahl des erreichten Repräsentativitätsgrades der Einzelproben. Aus den Rinden- und Markanteilen einer Rinderniere wurden je fünf Proben gewonnen.

Danach wurde diese Niere mit der kontaminationsminimierten "Zerhacker"-Apparatur zur feinerzkleinerten Testprobe verarbeitet; davon wurden je fünf Probenaliquote für die Einwaageklassen "ca. 200 mg" und "ca. 600 mg" entnommen.

Alle Proben wurden in gründlich gereinigte "Eppendorf-Reaktionsgefäßen" aus Polyethylen auf 1 µg genau eingewogen. In diesen Behältnissen wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz lyophilisiert, die Probenbehälterchen wurden verschweißt und zur Aktivierung dem Neutronenfluß im Reaktor ausgesetzt.

Die Elemente Fe, Se, Zn und Rb zeigten auswertbare Zählraten, dreifache Bestimmung der Zählraten dieser Elemente wurde je Probe durchgeführt, der Mittelwert der Elementzählraten wurde auf 1 g Einwaage normiert. Aus den Analysenwerten der unabhängigen Fünffachbestimmung jeder Probenart werden die Werte der Variationskoeffizienten (cv%) errechnet, sie sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die aus Fünffachanalysen von zertifiziertem Referenzmaterial NBS 1577 "Bovine Liver" errechneten Variationskoeffizienten für die Elemente Fe und Zn sind zum Vergleich angegeben.

Aus den Versuchsergebnissen werden folgende Schlüsse gezogen:

1.

Die Elemente Fe, Se, Zn und Rb sind in der Nierenrinde sehr gleichförmig, im Nierenmark ungleichmäßig verteilt.

2.

Die Analysendaten von Aliquoten aus der Masse "feinerzkleinertes Organ" bestätigen, daß Nierenrinde und Nierenmark einer ganzen Niere zu einer Masse mit zufriedenstellender Verteilung der Elemente verarbeitet werden können. Der Begriff Homogenat ist deshalb für die Testprobe zu rechtfertigen.

3. Die Variationskoeffizienten der Eisen- und Zinkanalysen des Nierenhomogenates sind kleiner als die der entsprechenden Analysen von zertifizierten Referenzmaterialien. Der in der Testprobe erreichte Verteilungsgrad stellt zufrieden, stringent ist diese Folgerung nur für die analysierten Elemente.
4. Die vier analysierten Elemente waren innerhalb der Nierenrinde gleichförmiger verteilt als im Nieren-Homogenat.
5. Die Variationskoeffizienten waren von der Masse des Probenaliquotes geringgradig abhängig. Mit steigender Probenmasse werden die Variationskoeffizienten kleiner.

Tabelle 10. Verteilung der Elemente Fe, Se, Zn und Rb in Nierenrinde und -mark sowie in der Masse "feinzerkleinertes Organ"

Matrix	Größenklasse der Einwaage (mg)	Fe	Se Variationskoeffizient (cv%)	Zn	Rb
Nierenrinde	ca. 200	7	5	7	6
Nierenmark	ca. 200	42	> 100	33	6
Gesamthomogenat	ca. 200	7	6	5	8
	ca. 600	4	4	4	7
Vergleich NBS 1577	ca. 200	8	11		

Diese Ergebnisse sind nicht direkt auf die Verteilung von Cadmium und Blei übertragbar, geben aber wertvolle Hinweise. Um den o. a. zweiten Schluß für Cadmium und Blei zu prüfen, wurden zuerst Studien mit feinzerkleinerter Rinderniere durchgeführt. Wegen der stark unterschiedlichen Probengrößen (20 g und 0,1 g) mußten zwei Varianten der Bestimmungstechnik eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Es wird keine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen Wert des Variationskoeffizienten und Masse der analytischen Probe im Bereich zwischen 20 und 0,2 g (Naßgewicht) festgestellt.

Tabelle 11. Abhängigkeit der Restinhomogenität der Elemente Cadmium und Blei in der Testprobe "feinzerkleinerte Rinderniere" von der Masse der analytischen Probe

Analytische Probe (g)	Cd Variationskoeffizient	Pb cv%	Analysenmethode
20	1,2	8	Muffelofen/Flammen-AAS
0,1 - 0,2	7	11	Druckaufschluß /ET-AAS

Demnach ist die "Feinzerkleinerung" der gesamten Niere grundsätzlich eine geeignete Probenvorbereitung, die Dauer des Zerkleinerungsvorganges und der damit verbundenen Reinigungsarbeiten gehen jedoch zu Lasten des Probendurchsatzes.

III.B.1.3.2.2 Testprobe: Rinden-Stückchen der Rinderniere

Zur Steigerung des Probendurchsatzes ist es vorteilhaft die Schwermetallanalyse auf Rindenaliquote zu beschränken. Für dieses Vorgehen muß das Element Cadmium in der Nierenrinde so gleichförmig verteilt sein, daß kleine Massen Rindengewebe die Cadmiumkonzentration der gesamten Nierenrinde repräsentieren können. Um Fehler zu vermeiden, die gerade bei stark wasserhaltigen Proben durch Verdunstung und Gewebesafverluste beim Zerschneiden entstehen, muß mit getrockneten Proben gearbeitet werden. Lyophilisieren bereitet die Probe schonend vor, ein Vorgang, der im Gegensatz zu Zerkleinerungsvorgängen nicht personalintensiv ist. Neben dem Vorteil einer beträchtlichen Zeitersparnis verringert eine verminderte Probenbearbeitung auch das Risiko von Sekundärkontaminationen.

Es wurde die Cadmiumverteilung im Rindengewebe von Rindernieren untersucht, orientierend auch die Verteilung von Blei.

Fünf Rindernieren von Tieren verschiedenen Alters und Geschlechts wurden durch Transversalschnitte in je 10 Scheiben zerlegt (Titanmesser, Titan DIN 17 850); diese Scheiben wurden lyophilisiert. Aus jeder Scheibe wurde ein Rindenaliquot von 50-60 mg Trockenmasse geschnitten, somit standen von jeder Niere 10 Teilproben "Nierenrindengewebe" zur Verfügung. Diese Probenstückchen wurden mit Salpetersäure versetzt und druckverascht (SCHRAMEL et al., 1980).

Die 10 Einzelwerte der Cadmium- und Bleikonzentrationen sind für alle 5 Rindernieren in Tabelle 12 dargestellt. Aus den Einzelergebnissen je Niere wurde der Variationskoeffizient (cv%) berechnet und zur Quantifizierung der Verteilungsunterschiede herangezogen. Für das Element Cadmium wird ein Variationskoeffizient von 7%, für Blei von 9% errechnet. Unter den gegebenen Arbeitsbedingungen werden im zertifizierten Referenzmaterial BCR 186 "Pig Kidney" Variationskoeffizienten derselben Größenordnung ermittelt. Es werden demnach keine Hinweise auf Verteilungsunterschiede gefunden, vorhandene Inhomogenitäten sind entweder nur so groß wie im Referenzmaterial oder so geringfügig, daß sie von unvermeidlichen methodischen Schwächen überdeckt werden.

Tabelle 12. Cadmium- und Bleiverteilung in der Nierenrinde (lyophilisierte Testproben)

Rinder- niere	Je Niere 10 Scheiben				Je Scheibe 1 kortikales Aliquot					
	N1		N2		N3		N4		N5	
Rinden- aliquot (50-60 mg)	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
(mg/kg TM)										
1	2,26	0,58	1,93	0,58	1,96	1,05	3,88	0,60	2,76	0,63
2	2,49	0,54	2,10	0,59	2,35	0,81	3,69	0,61	2,98	0,59
3	2,85	0,51	2,08	0,47	2,14	0,97	3,84	0,61	2,82	0,59
4	2,83	0,43	1,93	0,49	2,06	0,86	3,74	0,58	2,82	0,60
5	2,45	0,54	2,56	0,45	1,89	1,05	3,94	0,58	3,07	0,62
6	2,67	0,58	2,08	0,53	2,02	0,92	4,60	0,56	2,88	0,68
7	2,33	0,57	2,35	0,56	2,32	0,98	4,55	0,59	2,90	0,59
8	2,80	0,49	2,32	0,54	1,86	1,05	3,78	0,66	2,47	0,60
9	2,86	0,49	2,05	0,60	2,35	0,99	3,72	0,59	2,91	0,59
10	2,37	0,54	2,17	0,48	2,01	1,03	4,01	0,60	2,76	0,61
$\bar{x}$	2,59	0,53	2,16	0,53	2,10	0,97	3,96	0,60	2,84	0,61
s	0,24	0,05	0,20	0,05	0,19	0,08	0,33	0,03	0,16	0,03
cv%	9	9	9	9	9	8	8	5	6	5

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Aliquotmasse auf 5-6 mg reduziert. Es wurde geprüft, ob auch in diesen kleinen Probenmassen vergleichbar eng streuende Analytkonzentrationen ermittelt werden können, wie im vorangegangenen Versuch, bei dem jedoch 50-60 mg (Trockenmasse) Rindengewebe das Probenaliquot bilden.

Von lyophilisierten Nierenscheiben, die nach oben beschriebenem Verfahren vorbereitet waren, wurden im Hinblick auf zu erwartende Cadmiumkonzentrationen drei Scheiben so ausgewählt, daß sie (nach vorher bestimmter Cadmiumkonzentration) als stark, mittel oder schwach belastet gelten konnten.

Aus den lyophilisierten Nierenscheiben wurden 6 kortikale Probenstücke mit einem Titanskalpell (Titan, DIN 17 850) herausgeschnitten, alle Oberflächen der Gewebestückchen aufgefrischt, um äußerlicher Kontamination vorzubeugen. Diese analytischen Proben wurden unter besonderen Kautelen vorbereitet, Schwebstaub der Raumluft wurde durch Arbeiten in Acrylglas-Kästen, die mit gefilterter Luft unter leichtem Druck beschickt werden, von den Proben abgehalten. Die so vorbereiteten Proben wurden auf $\pm 1 \mu\text{g}$ genau in das Graphitschiffchen der SS-ZAAS eingewogen und analysiert. Mittelwert, Standardabweichung sowie Variationskoeffizient der ermittelten Elementkonzentrationen sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Der routinefreundlichen Schnitt-Technik wurde ein Verfahren gegenübergestellt, das die analytische Probe besser an das Referenzmaterial angleicht. Größere kortikale Anteile der jeweiligen Nierenscheiben werden in einer Schwingmühle (Mahlbecher und -kugel aus Achat) gemahlen. Die Analysenwerte und Streumaße sind in Tabelle 13 eingetragen. Die Werte der Probenreihe Schnitt-Technik sind mit "S", die der Pulverproben mit "P" gekennzeichnet.

Zur Charakterisierung der mit dem Meßgerät zum Zeitpunkt der Analyse erreichten Reproduzierbarkeit sind Analysendaten von zertifiziertem Referenzmaterial mitaufgeführt.

Tabelle 13. Cadmium- und Bleiverteilung in Rindernierenrinde

Rinder- niere		Elementkonzentration (n=6)						
		Cd (mg/kg)			Pb (mg/kg)			
		$\bar{x}$	s	cv%	$\bar{x}$	s	cv%	
Niere 1	P:	2,04	0,17	8	1,34	0,18	13	
	S:	2,25	0,29	13	1,24	0,20	16	
Niere 2	P:	6,74	0,87	13	0,92	0,13	14	
	S:	6,54	1,00	15	0,96	0,12	13	
Niere 3	P:	44,90	3,44	8	1,67	0,18	11	
	S:	41,06	2,59	6	1,69	0,27	16	
BCR 186		2,68	0,23	9	NBS 1577	0,33	0,05	15

(P: pulverisiert, S: geschnitten)

Die Variationskoeffizienten der Meßreihe "Schnitt-Technik" und "Pulver" stimmen gut überein, Hinweise auf Abhängigkeiten zwischen Cadmiumkonzentrationen und Größe der Streuung sind nicht zu finden.

Trotz der Unterschiede in den Probengrößen zeigen die Variationskoeffizienten der Konzentrationsergebnisse gute Übereinstimmung, so daß die ermittelten Cadmium- und Bleikonzentrationen innerhalb des überprüften Bereiches von der analysierten Probenmasse unabhängig sind.

Die vergleichend angegebenen Analysenkennwerte für zertifizierte Referenzmaterialien erhärten die Befunde; die Schätzer der Streuung dieser Konzentrationswerte unterscheiden sich nicht deutlich von denen der Meßreihen in lyophilisierter Nierenrinde. Dies zeigt, daß trotz Anwendung dieses stark vereinfachten Bereitstellungsverfahrens Proben aus der Rinderniere, die durch das Referenzmaterial definierte Präzision gesichert ist.

Zur Analyse wird stets gefriergetrocknetes Gewebe eingewogen; in Vorversuchen hat sich gezeigt, daß bei Probenaliquoten von Nierenrindengewebe bis zu 8-10 mg Frischgewicht kein sicheres Bezugsgewicht bestimmt werden kann. Die zu den Tests eingesetzte Masse Frischgewebe entspricht 1-2 mg Trockenmasse. Der hohe Wassergehalt der Probe bedingt durch Abtrocknung ständige Massenveränderung, die sensiblen Mikrowaagen zeigen diese Veränderungen kontinuierlich an, die Anzeige eines konstanten Gewichts wird verhindert.

III.B.1.4 Absicherung der Richtigkeit der Cadmium- und Bleibanalysen in der Testprobe "Nierenrindenaliquote (Rinderniere)"

Im Rahmen des Konzeptes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" scheint aufgrund bisher gewonnener Untersuchungsergebnisse die routinefreundliche "Schnitt-Technik" besonders gut zur Bestimmung von Cadmium- und Bleibelastung im Nierenrindengewebe geeignet.

Bevor diese Methode als Arbeitsroutine eingesetzt wird, ist der Nachweis zu führen, daß sie zuverlässige Analysendaten liefert. "Zuverlässigkeit" bedeutet reproduzierbare Richtigkeit von Analysendaten. Der Teilaspekt "Reproduzierbarkeit" als Informations-transfer vom Referenzmaterial in das Meßgerät sowie als Ziel der Probenvorbereitung ist in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich dargestellt.

Ein direkter Transfer von "Richtigkeit" aus zertifiziertem Referenzmaterial bis in die Routine-Untersuchungsprobe hinein ist nicht möglich. Auch wenn Kontrolluntersuchungen in zertifizierten Referenzmaterialien die Richtigkeit der (hierfür) erarbeiteten Analysendaten bestätigen, ist hieraus keine allgemeine Richtigkeit für alle Analysenergebnisse der Routineanalytik abzuleiten.

Ein Referenzmaterial ist nie identisch mit der im speziellen Fall zu untersuchenden Probe, bestenfalls gibt es bezüglich einiger Eigenschaften Übereinstimmung (Art bzw. Herkunft der Matrix, Analytkonzentration und Gehalt an Störelementen). Gerade die verbleibenden Unterschiede machen direkten Richtigkeitstransfer unmöglich.

Der Richtigkeitsnachweis muß folglich in der speziellen Untersuchungsmatrix geführt werden. Dazu werden mehrere Analysentechniken eingesetzt, die auf unterschiedlichen, voneinander unabhängigen, physikalischen Prinzipien beruhen. Jede Methode hat ihre charakteristischen Fehlerquellen; dazu zählen auch die Probenvorbereitungsschritte, die die verschiedenen Techniken fordern.

Es ist aber mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen, daß systematische Fehler unterschiedlichen Ursprungs (verschiedene Meßprinzipien) die Analysendaten gleich stark und somit unentdeckbar verfälschen. Je weniger Probenvorbereitungsschritte die einzelnen Techniken gemeinsam haben, desto umfassender kann die Richtigkeit kontrolliert werden.

Zur Richtigkeitskontrolle der Cadmium- und Bleianalyse im Rindengewebe von Rindernieren mittels SS-ZAAS wird die DPASV eingesetzt. Die unterschiedliche Probenvorbereitung wird in Abbildung 7 gezeigt.

Von drei unterschiedlich belasteten Niere werden Scheiben gewonnen und lyophilisiert. Je Nierenscheibe und Analysentechnik werden Rindengewebestückchen mittels "Schnitt-Technik" gewonnen. Für die Rindengewebe der drei Nieren werden je vier unabhängige Meßwerte für beide Elemente erarbeitet.

In Tabelle 14 werden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Cadmium- und Bleikonzentrationen gegenübergestellt, die mit den beiden Bestimmungstechniken erarbeitet wurden.

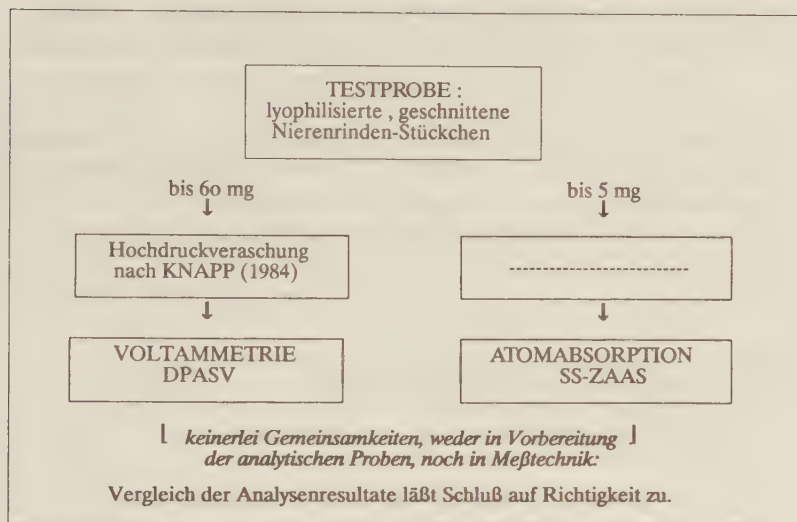


Abbildung 7. Methodenvergleich zwischen DPASV und SS-ZAAS, unter Berücksichtigung der Probenvorbereitungsschritte

Tabelle 14. Methodenvergleich zwischen DPASV und SS-ZAAS :
Gegenüberstellung der mit den einzelnen Methoden ermittelten Cadmium- und Bleikonzentrationen (mg/kg)

Testprobe		DPASV			SS-ZAAS		
		$\bar{x}$	s	cv%	$\bar{x}$	s	cv%
Niere 1	Cd:	1,2	0,1	10	1,5	0,3	10
	Pb:	1,0	0,1	10	1,0	0,1	10
Niere 2	Cd:	5,3	0,2	4	5,0	0,3	6
	Pb:	0,85	0,02	10	0,92	0,05	5
Niere 3	Cd:	12,6	0,9	7	12,4	0,4	3
	Pb:	0,64	0,05	8	0,64	0,07	11

Die mit den unterschiedlichen Methoden erarbeiteten Analysendaten zeigen sehr gute Übereinstimmung; mit hoher Wahrscheinlichkeit sind somit die Ergebnisse richtig. Eine Verfälschung der ursprünglichen Elementgehalte der Laborprobe durch die Lyophilisation ist unwahrscheinlich, da die Analysendaten des mit hochreinem Wasser aufgeschwämmten Referenzmaterials, das den Trockenvorgang begleitet, keine Hinweise auf Sekundärkontamination ergaben. Cadmium- und Bleiverluste sind nicht zu befürchten, da die Gefriertrocknung schonend, d.h. ohne Gegenheizung des Probenmaterials durchgeführt wird.

Die ermittelten Werte bestätigen auch die Repräsentanz der zur Analyse eingesetzten Proben: die Probenlösung für die DPASV wird aus 60 - 80 mg TM Rindengewebe unter Hochdruckveraschung hergestellt, dagegen bilden maximal 5 mg TM die analytische Probe für die Direktbestimmung von Cadmium- und Blei mit SS-ZAAS.

III.B.1.5 Zusammenfassung der entwickelten Routinemethode: Materialien, Geräte und Durchführung

Materialien:

Salpetersäure 65% Suprapur (Merck), Bezugslösungen hergestellt unter Verwendung von "Titrisol"-Stammlösungen (Merck) und deionisiertem Wasser, Endverdünnungen angesäuert mit 100 mL Salpetersäure/50 mL.

Rinderleberstandard, National Bureau of Standards (SRM 1577) und Schweinenierenstandard, Community Bureau of Reference of the European Communities (BCR 186).

Geräte:

Freeze-Mobile 24 (Virtis); Elektronische Mikrowaage 4503 MP 6 (Sartorius); Zeeman-Atomabsorptions-Spektrometer SM 1 (Grün-Optik); Varipette 4710, Volumenbereich 10-100 µL (Eppendorf); selbstgefertigte Schneidwerkzeuge und Pinzetten Reintitan (DIN 17850);

Durchführung:

Folgende Routine-Methode wird für die Bestimmung von Cadmium- und Bleikonzentrationen in Nierenrindengewebe von Rindern - den Komponenten des Schadstoff-Integrationssystems "Rinder einer Monitoring-Einheit" - im Rahmen des Konzeptes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" vorgeschlagen:

1. Durch einen Transversalschnitt wird eine ca. 1 cm dicke Nierenscheibe gewonnen.
2. Diese Nierenscheibe wird ohne Gegenheizen bis zur Gewichtskonstanz lyophilisiert.

3. Aus ihrem Rindenbereich werden mit der "Schnitt-Technik" wenige Milligramm Rindengewebe gewonnen und auf 0,1 ng mit einer elektronischen Mikrowaage genau gewogen. Die eingewogene Masse wird so dimensioniert, daß die gemessene Extinktion innerhalb des ersten und letzten Bezugspunktes der Bezugsgeraden (Punkt 5) fällt.

4. Diese nicht im Sinne von Matrixabtrennung vorbehandelten Nierenrindenaliquote werden zur atomabsorptions-spektrometrischen Elementbestimmung in die Meßkammer der Gerätevariante "SS-ZAAS" eingebracht.

5. Vor Analysenbeginn wird anhand von gemessenen Extinktionen von 20 µL aus Analytlösungen bekannter und jeweils unterschiedlicher Konzentrationen eine Bezugsfunktion aufgestellt. Diese Funktion wird durch die Analyse von zertifiziertem Referenzmaterial validiert, dabei werden die Einwaagen so gestaltet, daß alle Bereiche der Funktion erfaßt werden.

6. Die Signalauswertung der analytischen Probe erfolgt über Flächenintegration; die elementspezifischen Signale werden mittels der Bezugsfunktion quantifiziert, normiert und als Konzentrationswerte in mg/g angegeben. Pro Niere werden zur Cadmiumbestimmung 5, zur Bleibestimmung 4 Einzelanalysen durchgeführt. Der arithmetische Mittelwert dieser Mehrfachbestimmungen wird als Analysenergebnis angesehen.

7. Nach der Analyse von drei Laborproben "Rinderniere" wird zertifiziertes Referenzmaterial vermessen, wenn der Mittelwert der Einzelanalysen innerhalb des zertifizierten Intervalles liegt (und der Methodenfehler im vorgegebenen Rahmen bleibt), dann werden die ermittelten Elementkonzentrationen der vorausgehend untersuchten Nieren akzeptiert. Anderenfalls müssen die Geräteparameter neu optimiert und die Bezugsfunktion erneut aufgestellt werden.

Tabelle 15 . Gewählte Parameter am Zeeman-Atomabsorptionsspektrometer SM 1

Element: Cd; Wellenlänge (nm): 326,1; Spalt (nm): 0,25;
Graphitrohr, Pyroplattform.

Programmschritt	Ofentemperatur*	Zeit*	Gasstrom*	Messen
1	500	800	4,5	-
2	600	300	4,5	-
3	2000	200	4,5	*

* Skalenteile

Element: Pb; Wellenlänge (nm): 283,3; Spalt (nm): 0,10;
Graphitrohr, Pyroplattform.

Programmschritt	Ofentemperatur*	Zeit*	Gasstrom*	Messen
1	500	800	4,5	-
2	600	300	4,5	-
3	2600	200	4,5	*

* Skalenteile

III.B.2 Standardisierung der Probennahme

III.B.2.1 Datenmaterial zur Orientierung über Einflußfaktoren, die als Störgrößen die Repräsentativität der Stichprobe gefährden können

III.B.2.1.1 Festlegung des Probenherkunftgebietes zur Minimierung des Einflusses des Faktors "Region"

Der Einflußfaktor "Region" sollte im zu erhebenden Datenmaterial gleichförmig ausgeprägt sein, um nicht als Störgröße zu wirken. Um dies zu erreichen, sollen nur Tiere, deren Herkunftsbetriebe im zu überwachenden Gebiet liegen, ausgewählt werden. Durch die Festlegung von engräumigen Untersuchungseinheiten sollen lokale Besonderheiten, die unterschiedliche Schadstoffbelastungen zur Folge haben könnten, mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Regionale Substrukturen sollen als Varianzursache entfallen.

Die Gebietsgröße muß in Abhängigkeit des Rinderbesatzes so gewählt werden, daß binnen einer kurzen Periode der Probenbeschaffung eine ausreichende Anzahl von Schlachtrinder-Proben beschafft werden kann. Eine längere Probennahme-Phase wäre mit dem Risiko saisonal bedingter Varianzursachen belastet.

Das für die weiteren Untersuchungen ausgewählte Referenzgebiet liegt im bayerischen Voralpenland. Die Breite des Referenzgebietes begrenzen im Westen der Auerberg, im Osten der Hohe Peißenberg. Die südliche Grenze bilden das nördliche Ufer des Forggensees sowie die bayerischen Vorberge "Hoher Trauchberg" und "Hörnle". Eine gedachte Parallele zur südlichen Abgrenzung in Höhe von Altenstadt schließt das Gebiet nach Norden ab. Die geographische Lage des Referenzgebietes zeigt Abbildung 8. Die milchwirtschaftliche Nutzung des Voralpenlandes bedingt, daß in diesem Raum nur Kühe in ausreichender Zahl zur Verfügung stehen, Schadstoffüberwachung mit Bullen kann in diesem Raum nicht durchgeführt werden.

Es folgt eine Beschreibung von Faktoren, die die Cadmium- und Bleibelastung im Referenzgebiet mitbestimmen. Die Ausprägungen dieser einzelnen Faktoren erscheint innerhalb des ausgewiesenen Gebietes ausreichend gleichförmig, so daß kein Grund besteht, diese Flächen nicht zu einer räumlichen Einheit ("Monitoring-Einheit") zusammenzufassen.



Abbildung 8. Geographische Lage des Referenzgebietes

(mit freundlicher Genehmigung des Bayerischen Staatsministerium f. Ernährung, Landwirtschaft und Forsten)

Eine klimatische Beschreibung des Referenzgebietes gibt WROBEL (1975). In diesem Gebiet herrscht kontinentales Klima, die Sommerniederschläge sind angenähert doppelt so hoch wie die Winterniederschläge. Relativ warme Sommer wechseln mit kalten Wintern. Der kontinentale Klimatyp wird stark von der Höhenlage des Gebietes von 700 - 900 m ü.NN, der Alpengnähe sowie deren Stauwirkung beeinflusst.

Die mittlere Jahrestemperatur beträgt +6 bis +7° C, die mittlere Jahresschwankung der Lufttemperatur liegt zwischen 18 und 19° C. In der Vegetationsperiode von Mai - Juli beträgt die mittlere Lufttemperatur 12 bis 14° C.

Die mittleren Jahresniederschläge zeigen im Referenzgebiet keine zu großen Schwankungen (Tabelle 16). Allgemein ist zu beachten, daß die Berechnung von Flächenniederschlag aus Punktniederschlagsmessungen nur eine Annäherung an die realen lokalen Verhältnisse sein kann (ATTMANNSPACHER und SCHULTZ, 1981; DTSCH. WETTERDIENST, 1986).

Tabelle 16 . Mittlere Jahresniederschläge verschiedener Niederschlagsmeßstellen im Referenzgebiet (Niederschlagswerte 1951-1980)

Niederschlagsmeßstelle	Jahresniederschlag (mm)
Marktoberdorf	1219
Sulzschneid	1248
Schwabbruck	1172
Ingenried/Krottenhill	1334
Lechbruck	1225
Steingaden	1355
Böbing	1159
Hohenpeißenberg	1187
Peiting	1129
Bayersoien	1371

(Quelle: Deutscher Wetterdienst)

Im Referenzgebiet dominiert **Jungmoränenboden** als Ausgangsmaterial für Bodenbildung. Seine Ausbreitung wird nur durch von Ost nach West ziehende rippenförmige Molassezüge unterbrochen (Abbildung 9). Da die Böden dieser Erhebungen nur forstwirtschaftlich genutzt werden, bleiben sie bei der Analyse der Bodenverhältnisse von Futteranbauflächen unberücksichtigt.

RUPPERT und SCHMIDT (1987) geben einen Überblick über die natürlichen litho-pedogenen Grundgehalte an Schwermetallen bayerischer Böden. Das Moränenmaterial in diesem Gebiet ist aus den Alpen umverlagertes Karbonatgestein. Es ist bekannt, daß Karbonatgestein sehr geringe Schwermetallkonzentrationen aufweist. In Böden, die aus diesem Substrat entstanden, nimmt der Schwermetallgehalt mit zunehmender Tiefe, je näher das Karbonatgestein rückt, ab.

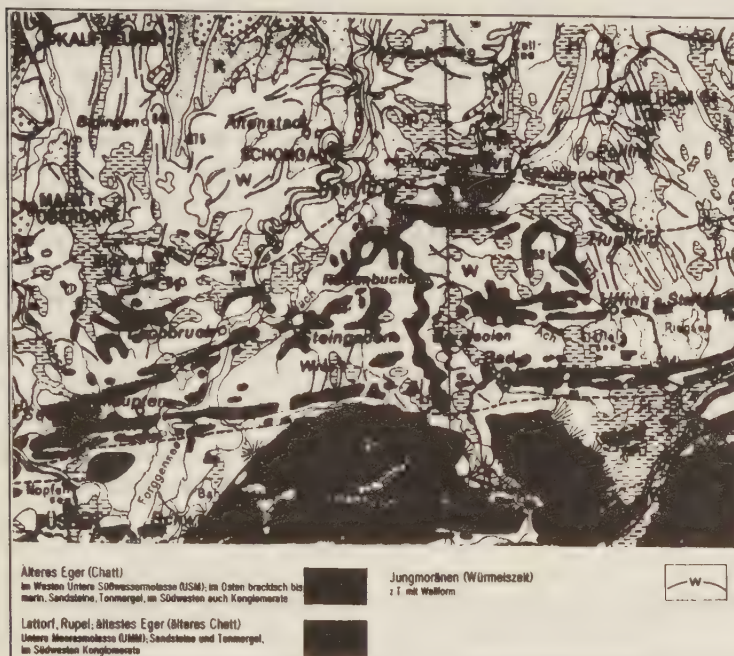


Abbildung 9 . Geologie des Referenzgebietes
 (mit freundlicher Genehmigung des Bayerischen Geologischen Landesamtes, München)

In Tabelle 17 sind typische Schwermetallwerte für Böden über Karbonatgestein (Würmzeit) aufgelistet.

Tabelle 17. Mittlere Schwermetallkonzentrationen und pH-Werte in Bodenprofilen über Karbonatgestein (Würmzeit)

Horizont	cm	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	pH
Ah	13	44	1220	2,4	7	20	10	57	6,7	0,31	31	7,4
AlBv	10	50	1160	2,6	8	24	10	57	7,2	0,22	21	6,8
Btv	7	51	870	2,6	7	24	10	57	7,1	0,17	16	7,0
BvCv	20	24	430	0,9	3	12	6	28	3,4	0,18	11	7,4
CvG	10	17	320	0,7	3	9	6	21	3,5	0,17	9	7,4

(Quelle: RUPPERT und SCHMIDT, 1987)

Werte der **Bodenazidität von Wiesenflächen** der Gemeinden innerhalb des Referenzgebietes sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die pH-Werte streuen in relativ engen Grenzen, die Böden sind leicht sauer.

Tabelle 18. Mittlere pH-Werte untersuchter Wiesenflächen der Gemeinden innerhalb des Referenzgebietes.

Ordnungsbegriff	Gemeinde	pH-Wert der Wiesenflächen
777 173	Halblech	6,31
190 111	Altenstadt	6,63
190 114	Bernbeuern	6,72
190 117	Böbing	6,16
190 118	Burggen	6,72
190 129	Hohenfurch	6,50
190 130	Hohenpeißenberg	6,16
190 133	Ingenried	6,34
190 140	Peiting	6,36
190 143	Prem	6,28
190 145	Rottenbuch	5,90
190 151	Schwabsoien	6,60
190 154	Steingaden	6,44
190 160	Wildsteig	5,81
180 112	Bad Kohlgrub	---
180 113	Baiersoiern	5,89
180 129	Saulgrub	6,30
180 132	Seehausen am Staffelsee	6,50

(Quelle: Datenbank der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau)

Der Kalksteinuntergrund schließt eine natürlich erhöhte Schwermetallkonzentration im Quellwasser aus. Die Wässer, die im Referenzgebiet aus karbonatreichem Molassegestein, Moränen und Hangschuttmaterial stammen, sind leicht alkalisch. Die Kontrolle der **Trinkwasserqualität** im Sinne der Trinkwasser-Verordnung (N.N., 1975) ergab im Referenzgebiet stets eine deutliche Unterschreitung der festgesetzten Höchstmengen für Schwermetalle. Diese Befunde gelten für Großversorgungseinrichtungen sowie hofeigene Brunnen (N.N., 1987 c). Demnach ist die Exposition der Tiere durch Tränke innerhalb des Referenzgebietes vernachlässigbar gering, Wasseraufnahme aus ungefaßten Oberflächenwässern ist wegen der Maßnahmen zur Prophylaxe gegen *Fasciola hepatica* auszuschließen.

Eine geringe Ausgangsbelastung des Bodensubstrates und eine in engen Grenzen variierende Bodenazidität lassen innerhalb des Referenzgebietes sehr geringe und gleichförmig verteilte Mengen an pflanzenverfügbaren Schwermetallen erwarten.

Geringere Belastungsschwankungen des Grünfutters können durch unterschiedliche Zusammensetzung des Bewuchses der Wiesenflächen hervorgerufen werden. Ein variierendes Verhältnis von Kräutern, Gräsern und Leguminosen der einzelnen Schläge kann unterschiedliche Resorption der pflanzenverfügbaren Schwermetallfracht des Bodens bedeuten, da das Resorptionsverhalten Speziespezifität zeigt.

Die Schlagzusammensetzung beeinflußt auch das Ausfilterungsvermögen der einzelnen Grünfutterflächen gegenüber Schadstoffen aus Wind, Nebel und Regen.

Die Orographie des Referenzgebietes läßt kaum Luv - Leewirkungen erwarten, da die Breitseiten der rippenartigen Höhenzüge parallel zur Hauptwindrichtung verlaufen.

III.B.2.1.2 Datenerhebung

An vier verschiedenen Markttagen, 7., 14., 21., und 28. April 1986, wurden an der Viehsammelstelle Langenried bei Steingaden, Kreis Weilheim-Schongau, jeweils Transportladungen von 20 bis 30 Tieren zusammengestellt und als eine Gruppe im kommunalen Schlachthof Kaufbeuren geschlachtet. Dies ermöglichte eine übersichtliche kurze Probennahme, die den Schlachtbetrieb nicht behinderte.

III.B.2.1.2.1 Erhebung einzeltierspezifischer Daten

Aus vorangegangenen Test-Erhebungen ist bekannt, welche Informationen zu Schlachtkühen im nachhinein zuverlässig am Herkunftsbetrieb erhalten werden können.

Diese Informationen wurden in einen Erfassungsbogen (Abbildung 10) eingearbeitet. Anhand dieses Formblattes wurde die Erhebung der Ausprägung vermuteter Störgrößen in den jeweiligen Herkunftsbetrieben durchgeführt. Mit Hilfe der Tierhalter wurden die nötigen Informationen zu einzelnen Blocks eruiert.

Der Erfassungsbogen besteht aus sechs Informationsblöcken:

In **Block 1** sind alle Daten, die die Identitätssicherung betreffen, eingetragen. Im Betrieb wurde die Identität vom Schlachttier und dem Tier, über das der Tierhalter Zusatzinformationen gab, gesichert. Diese Vorsichtsmaßnahme erwies sich besonders dann als nützlich, wenn zum gleichen Datum mehrere Tiere eines Betriebes verkauft wurden.

Dazu wurde die Marktnummer des Tieres, von dem am Schlachthof die Probe entnommen wurde, mit der Marktnummer auf dem Marktabrechnungsschein des Tierhalters verglichen. Weiter wurde nachgefragt, ob das Tier am Hof aufgezogen wurde und immer am selben Betrieb lebte. Zugekaufte Tiere wurden nicht als Stichprobe berücksichtigt.

Die Orte der Herkunftsbetriebe der Schlachtkühe sind mittels Zahlencode festgehalten. Diese Kennzeichnung wurde vom "Landeskuratorium der Erzeugerringe für tierische Veredelung in Bayern e.V." (LKV) übernommen. Dabei beschreibt die erste Dreiergruppe der Ziffern den Landkreis, die nächsten drei Ziffern bilden die Kennzahl des Ortes, in dem der Betrieb liegt. Die Kennnummer des Betriebes sowie des Einzeltieres wurden aus Gründen des Datenschutzes nicht in die Kennzeichnung einbezogen. Weiter wurden noch Rasse und Alter des Tieres aufgezeichnet. In den meisten Betrieben war es möglich, das Tieralter mit Hilfe von Jungviehregister oder dem Besamungsbuch zu dokumentieren. Wenn die Angabe des Tierhalters unkontrolliert übernommen werden mußte, ist die Altersangabe nur auf Halbjahre genau angegeben.

Im **zweiten Block** sind Milchleistungs-Kennzahlen aufgenommen. Der Tierhalter schätzte die durchschnittliche Jahresmilchleistung (MIKG). Wenn die Kuh an die Milchleistungsprüfung (MLP) des LKV angeschlossen ist, stehen neben dem Schätzer für die durchschnittliche Jahresmilchleistung (MIKG) auch diejenigen des Jahresdurchschnitts von Fett- und Proteinproduktion (FEKG, PROKG) zur Verfügung. Von dieser Gruppe wurden die Informationen zu den Blöcken 1 und 2 aus der Datenbank des LKV abgerufen; Altersangaben wurden hier auf eine Dezimalstelle genau berechnet. Für diese Kühe ist auch die Zahl der Kälber gespeichert, diese Variable ist im Block 4 eingetragen.

Informationen über das Futterregime der einzelnen Betriebe sind im **dritten Block** zusammengefaßt. Hier werden Detailinformationen über betriebseigene Futtermittel so -

wie über Art und Menge von zugekauften Futtermitteln aufgenommen. Die Mengenangaben sind grobe Schätzungen (kg) des jeweiligen Tierhalters. Die unterschiedliche Zusammensetzung von Winter- und Sommerrationen wird festgehalten.

Im vierten Block sind Befindlichkeit des Tieres, Abgangsgrund vom Bestand und auffällige Fertilitätsstörungen festgehalten.

Im Block 5 werden Daten über den Herkunftsbetrieb des Schlachttieres zusammengestellt (Tierbestand, Angaben über die Größe von Flächen, die zur Futtermittelgewinnung zur Verfügung stehen). Besonderheiten der Weiden und Anbauflächen bezüglich höherer Schadstoffexposition, wie sie durch Lage oder Bodenbehandlung bedingt sein können (Klärschlamm, Art des Phosphatdüngers), sind im Block sechs festgehalten.

Adresse des Herkunftsbetriebes:		LKV-Nummer des Tieres:	
Block 1: Identitätssicherung			
Ohrmarkennummer : Alter des Tieres : Rasse : Herkunft des Tieres : Am Betrieb aufgezogen ? Wenn zugekauft, dann woher u. mit welchem Alter?			
Block 2: Milchleistungs-Parameter			
(nur aufzuzeichnen, wenn die Kuh nicht an MLP-LKV angeschlossen) Durchschnittliche Jahresmilchleistung (kg): Tagesgemelk (kg) : Einsatzleistung (kg) :			
Block 3: Fütterung			
Grundfutter (kg)	So	Wi	
Heu			
Maissilage			
Grassilage			
Sonstiges			
Kraftfutter Menge: Produkt/Hersteller:		Mineralfutter Menge: Produkt/Hersteller:	
Block 4: Anamnese			
Fertilitätsstörungen: Abgangsgrund :		Anzahl der Kälber: Sonstiges :	
Block 5: Klassifizierung des Betriebes			
Tierbestand:		Fläche für Futtergewinnung (ha):	
Block 6: Bemerkungen			

Abbildung 10. Erfassungsbogen

III.B.2.1.2.2 Erhebung von Belastungsdaten

III.B.2.1.2.2.1 Asservierung der linken Niere der Stichprobe "Rind"

Die Entnahme der (linken) Nieren wurde am laufenden Schlachtband durchgeführt. Die linke Niere, die als Untersuchungsprobe diente, wurde, geschützt von der sie umhüllenden Capsula adiposa, aus dem Schlachtkörper entnommen. Die Fettkapsel wurde stumpf geöffnet und diente gleichzeitig als Unterlage der Probe. Einfaches Steilerstellen dieser Unterlage genügte, um die Niere in den offenen Polyethylen(PE)-Beutel gleiten zu lassen. Als trennende Schicht zwischen dem zu analysierenden Nierenrindengewebe und der Beutelinenseite verblieb die Capsula fibrosa. Jeder Probe wurde ein Proben-identifikator beige packt.

Die Details der Probenkennzeichnung werden unter III.B.2.1.2.2.2 abgehandelt. Der PE-Beutel wurde danach verknötet. Verschweißen erwies sich undurchführbar, da die Kontaktflächen der Beutel beim Verpacken der Nieren unvermeidlich mit Körperflüssigkeiten benetzt werden; die so verpackte Probe wurde weiter in einen weißen PE-Beutel gegeben, der mit dem Datum der Probenentnahme gekennzeichnet wurde. Die verpackten Rindernieren wurden in Kunststoffkisten geschichtet und sofort in Gefrierzellen (-20°C) verbracht. Das Probengut wurde in tiefgefrorenem Zustand in das Laboratorium transportiert.

Angaben zum Verpackungsmaterial:

PE-Beutel, ungefärbt, 240x500x0.10 mm; Stichproben ergeben keine Hinweise auf Sekundärkontamination der Proben durch Verpackung;

Tragetaschen, weiß, 370x270x0.10 mm; PE-Transportkisten 800x300x500 mm.

III.B.2.1.2.2.2 Sicherung der Zusammengehörigkeit "Niere - jeweiliges Rind"

§ 8 (1) des Fleischhygienegesetzes (N.N., 1987 a) verpflichtet zu ausreichender Kennzeichnung der Schlachttiere, so daß auch nach der Schlachtung der Erzeugerbetrieb zu ermitteln ist. Das angewendete Kennzeichnungssystem wird in Abbildung 11 dargestellt.

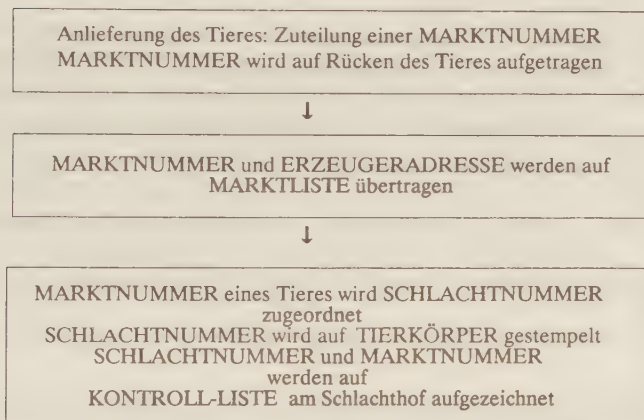


Abbildung 11 . Identifizierung der Schlachttiere und Ermittlung des Erzeugerbetriebes

Die Schlachtnummer (Bandnummer) wurde als Identifikator der Proben benutzt. Diese Nummer wurde mit wasserfestem Filzstift auf ein Kartonschildchen übertragen und in Höhe der linken "Futtergrube" des Schlachtkörpers angedrückt. Bei der Organentnahme wurde das Kartonschildchen wieder vom Tierkörper genommen und der Probe beige-packt.

Dieses System der Probenkennzeichnung bewährte sich während vorausgegangener Test-Probennahmen an Schlachthöfen. Die "Voraus"-Beschriftung der Schildchen kann in Ruhe erfolgen, wodurch Übertragungsfehler verhindert werden. Gleichzeitig wird der Tierkörper, von dem die Organprobe zu nehmen ist, eindeutig gekennzeichnet.

Abbildung 11 erklärt auch, wie die Ermittlung des Erzeugerbetriebs/Tierhalters durchgeführt wurde. Über die Kontroll-Liste des Schlachthofes läßt sich die zur jeweiligen Schlachtnummer gehörende Marktnummer herausfinden. Anhand der Marktnummer wurde in der Marktliste die Adresse des Tierhalters festgestellt.

III.B.2.1.2.2.3 Bestimmung der Nierenbelastung mit Cadmium und Blei

III.B.2.1.2.2.3.1 Materialien, Geräte und Durchführung

Siehe dazu III.B.1.4

III.B.2.1.2.2.3.2 Qualitätskontrolle der Routineanalytik

Da die Cadmium- und Bleianalysen in mehreren Meßzyklen ermittelt wurden, war durch Verfolgung der Langzeit-Reproduzierbarkeit grundsätzlich sicherzustellen, daß die Analysenqualität unter Kontrolle geblieben ist. Die Tabellen 19 und 20 dokumentieren die Langzeit-Reproduzierbarkeit der Richtigkeit der Analysenmethode in den gewählten Referenzmaterialien. Aus den Verlaufskontrollen pro Meßzyklus werden Mittelwert und Standardabweichung errechnet. Diese Kennwerte werden mit dem jeweiligen Datum wiedergegeben. Die einzelnen Mittelwerte werden zum Langzeit-Mittelwert zusammengefaßt. Es wird festgestellt, daß ein zufriedenstellender Grad an Langzeit-Reproduzierbarkeit der Richtigkeit mit dieser Analysenmethode zu erreichen ist.

Tabelle 19 . Langzeit-Reproduzierbarkeit bei Cadmium-Bestimmungen mit SS-ZAAS

Material	Datum	N	Cd (mg/kg)		
			$\bar{x}$	s	cv %
BCR 186	19.08.86	4	2,46	0,12	5
	20.08.86	3	2,77	0,31	1
	23.08.86	7	2,63	0,19	7
	24.08.86	4	2,81	0,26	9
	25.08.86	6	2,87	0,24	8
	26.08.86	9	2,91	0,24	9
	17.09.86	7	2,95	0,18	6
	18.09.86	3	2,65	0,22	8
Langzeit-Mittelwert			2,76	0,17	6
Zertifizierter Mittelwert / 95% Konfidenzintervall (BCR,1986)			2,71	0,30	

N : Anzahl der Kontrollmessungen, eine Kontrollmessung besteht aus 5 Einzelmessungen.

Tabelle 20 . Langzeit-Reproduzierbarkeit bei Blei-Bestimmungen mit SS-ZAAS

Material	Datum	N	Pb (mg/kg)		
			$\bar{x}$	s	cv %
NBS 1577	27.09.86	12	0,306	0,023	7
	20.10.86	9	0,350	0,022	6
	22.10.86	5	0,314	0,022	7
	23.10.86	6	0,349	0,051	15
	28.10.86	5	0,314	0,020	6
Langzeit-Mittelwert			0,327	0,021	6
Zertifizierter Mittelwert / 95% Konfidenzintervall (NBS,1977)			0,34	0,08	

N : Anzahl der Kontrollmessungen, eine Kontrollmessung besteht aus 4 Einzelmessungen.

III.B.2.2 Vorbereitung des Datenmaterials zur Analyse

III.B.2.2.1 Datenkörper

Die Ausprägungen vermuteter Störgrößen liegen entweder als Zahlen oder als Zustandsformen vor. Unter Hinzunahme der Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde wird für die einzelne Milchkuh ein Datensatz zusammengestellt.

Tabelle 21. Übersicht über die erhobenen Untersuchungsmerkmale, ihr Skalenniveau, gebrauchte Abkürzungen

Nummer/ Variable	Variablenbezeichnung	Kürzel	Variablen- klassifizierung	Einheit
V1	Landkreiskennung	LKRS	nominal	-
V2	Gemeindekennung	GMD	nominal	-
V3	Tiernummer	TIERN	-	-
V4	Rasse	RASSE	nominal	-
V5	Alter	ALTER	metrisch, stetig	a
V6*	Leistungsintervall	LI	metrisch, stetig	a
V7	Durchschnittliche Jahres-Milchleistung	MIKG	metrisch, stetig	kg
V8	Durchschnittliche Jahres-Fettleistung	FEKG	metrisch, stetig	kg
V9	Durchschnittliche Jahres-Proteinleistung	PROKG	metrisch, stetig	kg
V10	Anzahl der Kälber	AK	metrisch, diskret	-
V11	Bleikonzentration	PB	metrisch, stetig	mg/kg
V12	Cadmiumkonzentration	CD	metrisch, stetig	mg/kg
V13	Futterzusammensetzung	FZ	nominal, binär	-

* (Die Variable V6 wird in der folgenden Datenanalyse nicht berücksichtigt, diese Größe gibt die Zeitdauer an, wie lange eine Kuh an der MLP des LKV angeschlossen war).

Es liegen 108 gezogene Proben vor. Davon können nur 83 Datensätze erstellt werden, da bei 20 Schlachtkühen die Erhebung im Herkunftsbetrieb zeigte, daß sie entweder nicht am selben Betrieb aufgezogen wurden, oder daß es sich um Masttiere handelte; bei fünf Tieren verweigerten die Tierhalter die Auskunft.

Die Elemente des Datensatzes sind in Tabelle 21 zusammengestellt. Ihnen werden Ordnungsbegriffe V1 bis V13 zugeteilt; zu jedem Merkmal wird das Skalenniveau seiner Ausprägungen angegeben, weiterhin wird zwischen stetigen und diskreten Merkmalen unterschieden.

Die Variablen V1 bis V10 sind bereits durch die Beschreibung des Erfassungsbogens ausreichend kommentiert, die Variablen V11 und V12 stehen für die Cadmium- und Bleikonzentrationen der jeweiligen Nierenrinde.

Die Variable V13 "Futterzusammensetzung" (FZ) wird eingeführt. Die Auswertung der Erhebung der betriebspezifischen Futterregimes ergibt eine so große Vielfalt unterschiedlicher Ausprägungen, daß nur eine stark vergrößernde Einteilung der Ausprägungen in "Durchschnittliche FZ" und "Unterschiedliche FZ" eine sinnvolle Einbeziehung dieser Information in die Störgrößenanalyse erlaubt.

Das Merkmal "Durchschnittliche FZ" wird den Tieren zugewiesen, deren Futterrationen die Komponenten "Handels-Kraftfutter" und "Mineralfutter" aufweisen. Einheitliche Grundfutterbasis aus Grünfutter und bzw. oder daraus hergestellten konservierten Futtermitteln ist selbstverständlich.

III.B.2.2.2 Erweiterung des Datenkörpers durch Hilfsgrößen

III.B.2.2.2.1 Hilfsgrößen "Lebensleistungen" von Milch-, Fett- und Proteinproduktion

Für die geschlachteten Kühe, die unter der MLP-LKV standen, werden die Hilfsgrößen "Lebensleistung Milchkilogramm" (LLMI), "Lebensleistung Fettkilogramm" (LLFE) und "Lebensleistung Proteinkilogramm" (LLPRO) eingeführt. Für die restlichen 43 Tiere steht nur ein Schätzwert über die durchschnittliche Jahresmilchleistung zur Verfügung, entsprechend kann nur die Hilfsgröße "Lebensleistung Milchkilogramm" konstruiert werden. Aufbauend auf den Schätzungen der durchschnittlichen Milchleistungsparameter wird auf die Lebensleistungen bezüglich Milch-, Fett-, und Proteinproduktion geschlossen. Diese Größen werden aus dem Zeitintervall, in dem Milch produziert wird, und den erhobenen Merkmalsausprägungen MIKG (V7), FEKG (V8) und PROKG (V9) geschätzt.

Das Durchschnittsalter bei Erstlaktation wird in Bayern bei der Rasse Braunvieh mit 2,7 Jahren angesetzt (LKV, 1985). Das Milchleistungsintervall errechnet sich aus der Differenz von Lebensalter und Durchschnittsalter bei Erstlaktation. Die Schätzgröße Lebensleistung ergibt sich aus der Multiplikation von Durchschnittsleistung und Leistungsintervall.

III.B.2.2.2.2 Klassenbildung für die Merkmalsausprägungen "Milchleistungsparameter" (MIKG, FEKG, PROKG - LLMI, LLFE, LLPRO) und "Alter" (ALTER)

Die erhobenen Ausprägungen der Merkmale "Durchschnittliche Jahres-Milchleistung" (MIKG), "Durchschnittliche Jahres-Fettleistung" (FEKG) und "Durchschnittliche Jahres-Proteinleistung" (PROKG) sowie auch die konstruierten Hilfsgrößen LLMI, LLFE und LLPRO werden klassifiziert. Den entsprechenden Merkmalskürzeln wird zur Kennzeichnung "KL" angehängt.

Die Hilfsgröße "Altersklasse" (ALTKL) wird eingeführt, die erhobenen Ausprägungen des Merkmals "Alter" werden in drei Klassen eingeteilt.

In Tabelle 22 sind die Klassengrenzen für die in diesem Punkt angesprochenen Merkmale aufgelistet.

Tabelle 22. Klassenbildung für die Merkmale ALTER, MIKG, FEKG und PROKG sowie der daraus konstruierten Hilfsgrößen LLMI, LLFE und LLPRO

ALTKL	1	0 < Alter < 5			
(a)	2	5 < Alter < 10			
	3	10 < Alter			
MIKGKL	1	0 < Mikg < 3800	LLMIKL	1	0 < LLMI < 10000
(kg)	2	3800 < Mikg < 4400	(kg)	2	10000 < LLMI < 30000
	3	4400 < Mikg		3	30000 < LLMI
FEKGKL	1	0 < Fekg < 150	LLFEKL	1	0 < LLFE < 400
(kg)	2	150 < Fekg < 180	(kg)	2	400 < LLFE < 1000
	3	180 < Fekg		3	1000 < LLFE
PROGKL	1	0 < Prokg < 130	LLPROKL	1	0 < LLPRO < 400
(kg)	2	130 < Prokg < 160	(kg)	2	400 < LLPRO < 1000
	3	160 < Prokg		3	1000 < LLPRO

III.B.2.2.2.3 Hilfsgröße "diskretisiertes Alter" (ALTD)

Die erhobenen Merkmalsausprägungen "Alter" werden vergrößert nur auf ganze Jahre angegeben.

III.B.2.2.2.4 Hilfsgröße "Subregion" (S)

Das Referenzgebiet wird in vier Subregionen unterteilt, Einteilungskriterien sind natürlicher Zusammenhang der Räume sowie eine ausgewogene Beobachtungsdichte. Die Teilgebiete werden mit den Ziffern 1 bis 4 gekennzeichnet. Die Stichproben "Schlachtkühe" werden nach der Gemeindezugehörigkeit ihres Herkunftsbetriebes den einzelnen Subregionen zugeteilt. Die in den einzelnen Subregionen zusammengefaßten Gemeinden sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Tabelle 23 . Gemeindezusammenfassung

Subregion	Ordnungsbegriff der zugehörigen Gemeinden			
S 1	190 111	190 129	190 130	190 133
	190 140	190 151		
S 2	190 114	190 118	190 143	190 173
S 3	190 117	190 129	190 145	190 160
	190 112	190 132		
S 4	190 154			

Die konstruierten Hilfsgrößen werden in die Datensätze eingefügt. Der Datenkörper umfaßt in aufgearbeiteter Form über 1000 Elementanalysen und ca. 900 Erhebungsdaten (Anhang 4, Tab. 1).

Die Richtigkeit der Eingabe wurde durch Gegenlesen überprüft. Alle statistischen Auswertungen wurden mit dem Programmpaket SAS durchgeführt.

Von der maximalen Beobachtungszahl abweichende Fallzahlen in Korrelations-, Regressions- und Varianzanalysen sowie Kontingenztafeln sind auf teilweise unvollständige Datensätze zurückzuführen.

III.B.2.3 Explorative Datenanalyse zum Erkennen von Einflußfaktoren

Durch die Datenanalyse sollen die Voraussetzungen geschaffen werden, daß mit dem Konzept "Kombinierte Schadstoffüberwachung" eine valide Abgrenzung verschieden stark belasteter Untersuchungseinheiten erreicht wird. Dazu müssen die Störgrößen erkannt werden, die auf die Schadstoffintegratoren "Rinder", d.h. auf die Speichervorgänge in den gewählten Akkumulatorgeweben wirken.

In einem zweiten Schritt gilt es, identifizierte Störgrößen bei der Durchführung des vorgeschlagenen Ansatzes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" adäquat zu berücksichtigen. Basierend auf den Erkenntnissen der Störgrößenexploration werden Vorschläge zur Entwicklung einer Probennahme-Strategie erarbeitet.

Zur Identifizierung von Störgrößen, die auf die Speicherung von Cadmium und Blei in Nierenrindengeweben von Milchkühen einwirken, wird eine empirische Datenanalyse durchgeführt werden. Da nicht alle möglichen Störgrößen bekannt sind, die die Cadmium- und Bleispeicherung im Nierenrindengewebe beeinflussen können, fehlen auch geeignete statistische Modelle. Die Untersuchungen müssen zunächst ohne eine auf ein Modell abgestimmte Versuchsplanung durchgeführt werden.

Die statistischen Eigenschaften der erhobenen Merkmale sind zuerst zu eruieren. "Exploratives Testen" führt also zwangsläufig zu Aussagen, deren Sicherheit aufgrund fehlender Vorraussetzung nicht quantifiziert werden kann (LORENZ, 1984). So dürfen die erarbeiteten Aussagen nicht im Sinne harter Aussagen interpretiert werden, es wird demnach von Auffälligkeiten oder von Trends zu sprechen sein.

Die aus den Untersuchungen potentieller Störfaktoren gezogenen Erfahrungen werden zur Hypothesengenerierung genutzt. Auf dieser Basis kann dann modelliert und mit geplanten Untersuchungen weitergearbeitet werden; unter diesen Voraussetzungen kann dann konfirmatorische Statistik zur Verifizierung eingesetzt werden.

Darüberhinaus zwingt die Tatsache, daß mit nur einer Stichprobe mehrere Fragen beantwortet werden, zu vorsichtiger Interpretation; damit erhöht sich die Wahrscheinlichkeit des Vorliegens einer partiell ungünstigen Stichprobe. Unter diesem Aspekt ist es auch von geringerer Bedeutung, daß, solange keine anderen Erkenntnisse vorliegen, Normalverteilung der Merkmale in der Grundgesamtheit angenommen wird.

Immerhin kann grundsätzlich aufgrund der Beobachtungsanzahl nach dem Zentralen Grenzwertsatz eine Approximation an Normalverteilung unterstellt werden, allerdings ist der erreichte Grad an Anpassungsgüte unbekannt.

III.B.2.3.1 Deskriptive Darstellung der Datenkörper

Zur besseren Übersicht werden die im Datenkörper enthaltenen Variablen deskriptiv dargestellt und zusammengefaßt. Variable sind die Faktoren, die auf die Speicherung von Cadmium und Blei in der Nierenrinde Einfluß nehmen, und die davon betroffenen Belastungskonzentrationen. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, daß unterschiedliche Ausprägungen ersterer als potentielle Störgrößen die Streuung der Schadstoffbelastungen mitbestimmen.

Zur ersten Orientierung werden in Tabelle 24 Mittelwert ($\bar{x}$), Standardabweichung (s) und Variationskoeffizient ($cv\%$) der metrisch skalierten Stichprobenvariablen aufgeführt. Der Vergleich von arithmetischem Mittelwert und Median ($x_{0.5}$) sowie die Angabe des p-Wertes des Anpassungstests für den Vergleich der empirischen Verteilung mit der Normalverteilung soll die Verteilung der einzelnen Variablen charakterisieren. Die genannten Kennwerte sind ebenfalls in Tabelle 24 enthalten. Die Verteilung der Variablen ALTER wird durch ein Stabdiagramm (Abb. 12) veranschaulicht.

Die Häufigkeitsverteilungen der nominal skalierten Merkmale Rasse (RASSE) und Futterzusammensetzung (FZ) werden in den Tabellen 25 und 26 beschrieben.

Auflistung der Tabellen und Abbildungen:

Tabelle 24. Mittelwert ($\bar{x}$), Standardabweichung (s), Variationskoeffizient ($cv\%$), Median ($x_{0.5}$) der metrisch skalierten Stichprobenvariablen sowie p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung (p_{NV})

Tabelle 25. Absolute und relative Häufigkeiten der nominal skalierten Variablen Rasse

Tabelle 26. Absolute und relative Häufigkeiten der nominal skalierten Variablen Futterzusammensetzung

Abbildung 12. Stabdiagramm der Stichprobenvariable CD

Tabelle 24 . Mittelwert ($\bar{x}$), Standardabweichung (s), Variationskoeffizient (cv%), Median ($x_{0,5}$) der metrisch skalierten Stichproben-Variablen sowie p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung (p_{nv})

Merkmale	n	$\bar{x}$	s	cv %	$x_{0,5}$	p_{nv}
CD	77	5,328	4,308	63	4,308	0,001
PB	81	0,890	0,267	30	0,88	0,007
ALTER	83	7,330	2,923	40	6,5	0,001
MIKG	76	4139	765	18	4021	0,376
LLMI	76	20200	13295	67	16340	0,001
FEKG	40	166	36,3	22	165	0,255
PROKG	39	144	30,3	21	143	0,054
LLFE	40	787	520	66	610	0,012
LLPRO	39	652	415	64	544	0,003
AK	40	4,2	2,8	66	2,8	0,098

p_{nv} : p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung ($H_0: F(x) = F_0(x)$ für alle x)

Tabelle 25 . Absolute und relative Häufigkeiten der nominal skalierten Variablen Rasse

RASSE	Absolute Häufigkeit	Relative Häufigkeit
Fleckvieh	7	8,4
Braunvieh	70	84,3
Schwarzbunt	1	1,2
Rotbunt	1	1,2
Kreuzung	4	4,8

Tabelle 26 . Absolute und relative Häufigkeiten der nominal skalierten Variablen Futterzusammensetzung

FZ	Absolute Häufigkeit	Relative Häufigkeit
Durchschnittliche FZ	62	74,7
Unterschiedliche FZ	21	25,3

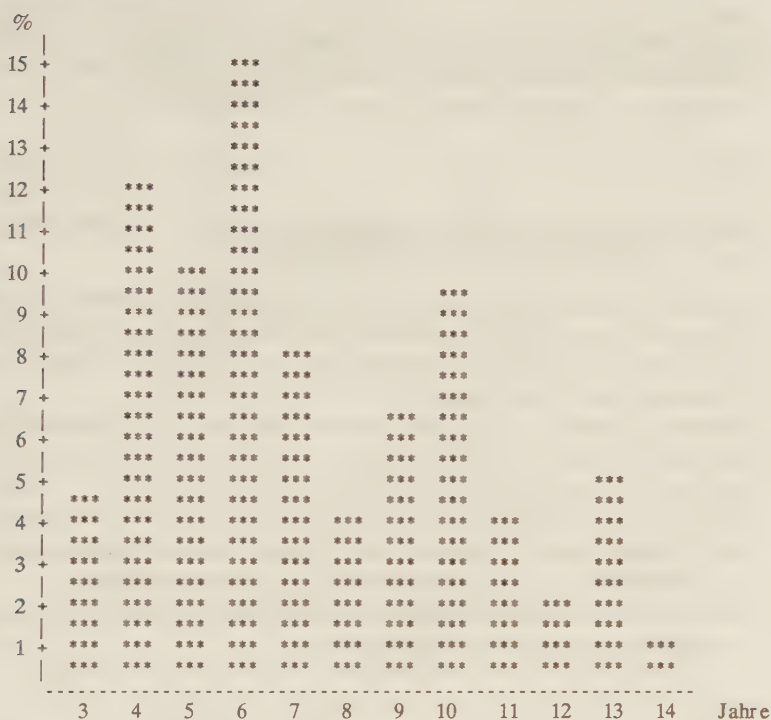


Abbildung 12. Stabdiagramm der Stichprobenvariable ALTER

Die Verteilungen der Variablen Cadmium- und Bleikonzentration in Nierenrindengewebe ist links-steil, dabei zeigt die Bleiverteilung eine Tendenz zu Symmetrie.

Für das Merkmal ALTER deutet sich eine zweigipfelige Verteilung an. Diese Besonderheit wird durch die Art der Stichprobe erklärt. Es werden jeweils die Tiere aus der Milchherde genommen und der Verwertung als Schlachttier zugeführt, deren Haltung aufgrund geringer Milchleistung unwirtschaftlich erscheint. So werden vornehmlich entweder junge Kühe verkauft, die keine ausreichende Milchleistung versprechen oder alte Tiere, deren bisher gute Leistung abgesunken ist.

Der Variationskoeffizient der Cadmium-Belastungswerte ist doppelt so groß wie der der Bleibelastung. Nach einem Vergleich der Variationskoeffizienten, die sich bei Fütterungsversuchen einstellten (Tabellen 5 und 6) ist zu vermuten, daß trotz strenger Rah-

menbedingungen der Probennahme noch andere Störgrößen die Schadstoffspeicherung beeinflussen.

Die logarithmische Transformation der Belastungsdaten verbessert die Anpassung der Beobachtungswerte an die Normalverteilung ($\text{LOG CD } p_{\text{NV}}=0,033$; $\text{LOG PB } p_{\text{NV}}=0,636$; vgl. p_{NV} - Werte der originalen Belastungswerte in Tabelle 24).

III.B.2.3.2 Exploration des Störpotentials der nominal skalierten Variablen Rasse (RASSE) und Futterzusammensetzung (FZ)

Die Erhebung zeigt, daß sich die Datensätze u. a. hinsichtlich der Variablen Rasse und Futterzusammensetzung (FZ) unterscheiden. Die Ausprägungen dieser beiden Merkmale werden je zwei Klassen zugeordnet: "nicht Braunvieh" und "Braunvieh" sowie "Unterschiedliche FZ" und "Durchschnittliche FZ".

Mit Hilfe der einfachen Varianzanalyse wird untersucht, ob ein Einfluß der verschiedenen Faktorstufen auf das Merkmal Cadmium- bzw. Bleikonzentration der Nierenrinde (CD bzw. PB) zu vermuten ist.

Die Frequenzen der gebildeten Klassen, die Klassenmittelwerte für die Analysenvariablen CD und PB sowie die entsprechenden Werte der Standardabweichung und des Variationskoeffizienten werden in den Tabellen 27 und 28 zusammengefaßt.

Die p-Werte, die zu den jeweiligen Nullhypothesen der Einfachklassifikationen errechnet werden, sind in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 27 . Prüfung auf Rasseneffekt -
Klassenfrequenz, Klassenmittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient (cv%) der Analysenvariablen " Cadmium-" bzw. " Bleikonzentration der Nierenrinde" in den Klassen " Braunvieh" und " nicht Braunvieh"

Analysenvariable	Klasse	n	$\bar{x}$	s	cv %
CD	Braunvieh	64	5,38	3,29	61
	nicht Braunvieh	13	5,05	3,85	76
PB	Braunvieh	68	0,91	0,07	30
	nicht Braunvieh	13	0,78	0,05	29

Tabelle 28 . Prüfung auf einen Futtereffekt -
 Klassenfrequenz, Klassenmittelwert, Standardabweichung und Variationskoeffizient (cv%) der Analysenvariablen "Cadmium-" bzw. "Bleikonzentration der Nierenrinde" in den Klassen "Durchschnittliche FZ" und "Unterschiedliche FZ"

Analysenvariable	Klasse	n	$\bar{x}$	s	cv %
CD	Durchschnittliche FZ	58	5,09	3,30	65
	Unterschiedliche FZ	19	6,06	3,56	59
PB	Durchschnittliche FZ	60	0,88	0,26	30
	Unterschiedliche FZ	21	0,93	0,27	30

Tabelle 29 . Überschreitungswahrscheinlichkeiten (p-Werte) der varianzanalytischen Prüfung der Einflußfaktoren RASSE und FZ

Faktor	Stufen	CD: p-Werte	PB: p-Werte
RASSE	2	0,7478	0,1085
FZ	2	0,2794	0,4666

Der p-Wert für die Prüfung der Einflußnahme eines Faktors RASSE auf die Merkmalsausprägung "Bleikonzentration der Nierenrinde" (PB) zeigt eigentlich keine rasseabhängige Beeinflussung an. Sein vergleichsweise geringer Wert läßt allenfalls eine Tendenz zu einer Einflußnahme vermuten. Dagegen gibt es jedenfalls keine Hinweise auf eine rasseabhängige Störung für das Merkmal "Cadmiumkonzentration der Nierenrinde" (CD).

Die hohen p-Werte, die für die Nullhypothese der varianzanalytischen Prüfung eines Einflusses des Faktors FZ auf die Elementkonzentrationen im Rindengewebe errechnet werden, lassen diesbezüglich keine Störgröße vermuten.

Trotz der kleinen Ausdehnung des Referenzgebietes ist eine Assoziation zwischen dem Faktor "Region" und den Ausprägungen des Merkmals FZ nicht auszuschließen. Zu dieser Vermutung gibt das Resultat der Kontingenztafel Anlaß; der p-Wert des χ^2 -Unabhängigkeitstests von 0.082 deutet auf einen möglicherweise bestehenden Zusammenhang hin (Tabelle 30).

Die Unterteilung des Referenzgebietes in vier Klassen, S 1, 2, 3 und 4, wird nach den Kriterien "räumlicher Zusammenhang" und "ausgewogene Beobachtungsdichte" durchgeführt (Tabelle 23).

Tabelle 30. Assoziation zwischen Faktor "Region" und "Futterzusammensetzung"

Region	"Durchschnittliche FZ"	"Unterschiedliche FZ"	Total
Subregion 1	15 65 % 24 %	8 35 % 40 %	23
Subregion 2	11 61 % 18 %	7 39 % 35 %	18
Subregion 3	21 88 % 34 %	3 12 % 15 %	24
Subregion 4	15 88 % 24 %	2 12 % 10 %	17
TOTAL	62 76 %	20 24 %	82 100
χ^2 -Teststatistik :	Freiheitsgrade: 3 76 %	Wert: 6,708 24 %	p-Wert: 0,082 100

III.B.2.3.3 Weiterführung der Störgrößenexploration im reduzierten Datenkörper: Die metrisch skalierten Variablen "Alter" und "Milchleistungsparameter"

Die Exploration möglicher Zusammenhänge zwischen den Elementkonzentrationen und den übrigen Stichprobenvariablen, die als Störfaktoren vermutet werden, wird an einem Datenkörper durchgeführt, der von zusätzlichen Störquellen weitgehend frei sein soll.

Aufgrund des vermuteten Trends "Rassenheterogenität als Einflußfaktor" und des Hinweises, daß subregional-unterschiedliches Fütterungsregime eine zusätzliche Störkomponente darstellen könnte, werden vorsorglich alle Beobachtungen eliminiert, die die Merkmalsausprägung "nicht Braunvieh" sowie "unterschiedliche Fütterung" zeigen. Störeinflüsse, die von den unterschiedlichen Ausprägungen dieser beiden nominalen Merkmale ausgehen könnten, werden durch das Konstanthalten der vorkommenden Merkmalsausprägungen, ausgeschaltet.

III.B.2.3.3.1 Ausgangsposition

III.B.2.3.3.1.1 Deskriptive Darstellung des reduzierten Datenkörpers

Trotz der deutlichen Datenverringerung um ca. 40% zur prophylaktischen Elimination möglicher Störungen, die von den nominalen Merkmalen RASSE und FZ hätten ausgehen können, wird keine Verzerrung des Datenkörpers beobachtet.

Durch die folgenden Tabellen wird dokumentiert, daß sich die Datenstruktur im reduzierten Datensatz im Vergleich zu derjenigen der Gesamtstichprobe nur geringfügig verändert.

Tabelle 31 führt Mittelwerte ($\bar{x}$), Standardabweichungen (s) und Variationskoeffizienten ($cv\%$) der metrisch skalierten Stichprobenvariablen des reduzierten Datenkörpers auf. Zur vergleichenden Charakterisierung der Verteilungsstrukturen werden Medianwerte ($x_{0,5}$) und p-Werte der Tests auf Normalverteilung angegeben. Diese Kenndaten bestätigen wiederum eine gegenüber dem Gesamtdatenkörper (Tabelle 24) nahezu unveränderte Verteilung der Daten.

Tabelle 31. Vergleich von Lage- und Streumaßen der Stichproben-Variablen des reduzierten Datenkörpers (red) sowie p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung (p_{NV})

Merkmale		n	$\bar{x}$	s	cv %	$x_{0,5}$	P_{NV}
CD	red	48	4,977	3,122	73	4,051	0,001
PB	red	50	0,889	0,271	31	0,846	0,026
ALTER	red	52	7,29	3,126	43	6,65	0,002
MIKG	red	47	3984	759	19	4021	0,376
LLMI	red	47	19531	3775	71	16340	0,001
FEKG	red	20	156	42	27	165	0,255
PROKG	red	19	131	32	25	143	0,054
LLFE	red	20	746	55	174	610	0,012
LLPRO	red	19	578	392	68	544	0,003
AK	red	20	4,3	2,8	66	4	0,001

(p_{NV} : p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung, (H_0 : $F(x) = F_0(x)$ für alle x))

Die links-schiefe Verteilung der Belastungswerte erfährt nach logarithmischer Transformation deutliche Annäherung an die Normalverteilung (Tabelle 32).

Tabelle 32. Vergleich der Verteilungsstrukturen der originalen Cadmium - und Bleibelastungsdaten mit denen nach logarithmischer Transformation (reduzierter Datenkörper)

Variable	$\bar{x}$	$x_{0,5}$	P_{NV}
CD	4,978	4,051	0,001
LOG CD	1,440	1,399	0,378
PB	0,889	0,846	0,026
LOG PB	- 0,162	- 0,168	0,850

(p_{NV} : p-Wert des Anpassungstests an Normalverteilung (H_0 : $F(x) = F_0(x)$ für alle x))

III.B.2.3.3.1.2 Versuch zur Verifizierung der Arbeitshypothese:

"Innerhalb des Referenzgebietes sind die Cadmium- und Blei-Expositionen gleichmäßig ausgeprägt"

Es soll sichergestellt werden, daß im reduzierten Datenkörper nur noch die Merkmale als Störgrößen wirken, deren unterschiedliche Ausprägungen dadurch bedingt sind, daß das Überwachungsinstrument "Schadstoff-Integrationssystem" aus mehreren Rindern besteht. Jedes Rind dieses Kollektives besitzt einzeltierspezifische Merkmalsausprägungen, die nicht alle durch gelenkte Probennahme konstant gehalten werden können. Im reduzierten Datenkörper soll der möglicherweise bestehende Einfluß identifiziert werden, der von den erhobenen Ausprägungen dieser Stichprobenvariablen ausgeht.

Die sorgfältige Prüfung von klimatischen und geologischen Kriterien bei der Auswahl des Referenzgebietes soll gewährleisten, daß innerhalb dieser Grenzen eine gleichmäßige Schadstoffbelastung des Grünfutters angenommen werden kann, wenigstens sollen die verbleibenden Belastungsunterschiede innerhalb des Referenzgebietes zufällig verteilt sein und keine systematischen subregionalen Abhängigkeiten zeigen. Ein Versuch, die Plausibilität dieser Arbeitshypothese zu untermauern, wird mittels Varianzanalyse durchgeführt. Innerhalb der Stichprobe wird nach Hinweisen gesucht, die der Voraussetzung einer gleichförmigen Gebietsbelastung widersprechen.

Das Referenzgebiet wird in vier Subregionen unterteilt (Tabelle 23). Die Frequenzen und die Belastungsmittelwerte (CD, PB) jeder Klasse Subregion (S) sowie Standardabweichungen und Variationskoeffizienten sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33 . Prüfung auf regionale Homogenität -
Klassenfrequenz, Klassenmittelwert, Standardabweichung und
Variationskoeffizient (cv%) der Analysenvariablen CD und PB
in den Klassen "S 1 - S 4"

Analysenvariable	Klassen	n	$\bar{x}$	s	cv %
CD	S 1	11	3,99	2,59	65
	S 2	7	4,50	1,94	43
	S 3	17	5,62	3,85	68
	S 4	13	5,23	3,05	58
PB	S 1	12	0,82	0,28	35
	S 2	7	0,83	0,30	36
	S 3	18	0,93	0,26	28
	S 4	13	0,93	0,27	30

Die p-Werte für H_0 der Varianzanalysen der Analysenvariablen CD und PB unter den Merkmalsausprägungen des Faktors "Region" werden in Tabelle 34 zusammengefaßt. Aufgrund der p-Werte kann die Nullhypothese nicht abgelehnt werden, der Test liefert somit keinen Hinweis auf ungleichmäßige Schadstoffexposition innerhalb des definierten Referenzgebietes.

Tabelle 34. Überschreitungswahrscheinlichkeit (p-Werte) für die Nullhypothese der varianzanalytischen Prüfung des Faktors "Region"

Merkmal	Stufen	Analysenvariable	p-Wert
Region	4	CD	0,5724
"	4	PB	0,6324

III.B.2.3.3.2 Analysenstrategie

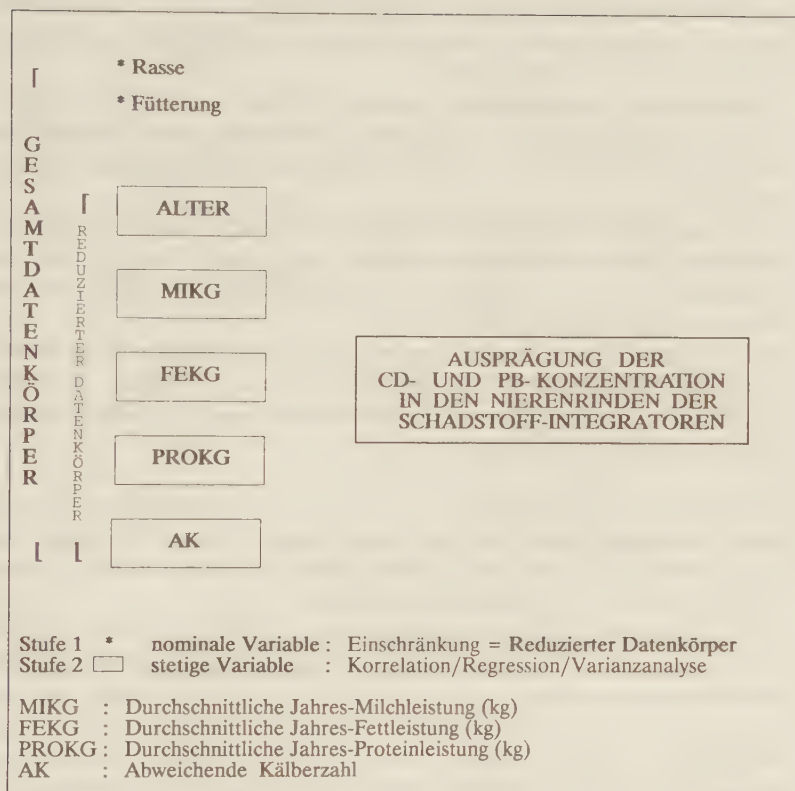


Abbildung 13. Potentielle Einflußfaktoren auf die Speicherung von Cadmium und Blei in Nierenrinden von Milchkühen

In Abbildung 13 sind die als Störgrößen vermuteten Variablen zusammengestellt, die möglicherweise innerhalb einer Untersuchungseinheit wirken und die Cadmium- und Bleispeicherung im Nierenrindengewebe unterschiedlich beeinflussen.

Wie in III.B.2.3.3. beschrieben, wurden die Beobachtungen der **nominalen** Ausprägung "nicht Braunvieh" und "abweichende Fütterung" aus dem Datenkörper gestrichen. Nun soll untersucht werden, ob die **metrisch skalierten** Merkmale der Erhebung Einfluß auf die Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinden ausüben. Dazu steht der reduzierte Datenkörper zur Verfügung, er stellt die bestmögliche Datenbasis dar.

III.B.2.3.4 Korrelationsanalysen

Zunächst werden Korrelationsberechnungen durchgeführt, um zu untersuchen, ob Störpotential von den vermuteten Einflußfaktoren auf die Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde ausgeht.

Da nicht bekannt ist, ob zwischen den Variablen ein linearer oder ein anderer monotoner Zusammenhang besteht, werden grundsätzlich zwei Korrelationsmaße berechnet, der Pearson'sche Korrelationskoeffizient (r_p) und der Spearman Rangkorrelationskoeffizient (r_s).

Nicht-kausalbegründeten Korrelationsergebnissen wird durch kritische Interpretation vorgebeugt. Beide errechneten Korrelationsmaße werden nur im Vergleich zueinander interpretiert. Wenn beide Maßzahlen gleichgerichtete Tendenz aufweisen, soll dies als Hinweis auf lineare Abhängigkeit gelten.

Dieses Vorgehen legt auf das Datenmaterial stark restriktive Modelle an, die linearen oder monoton steigenden Zusammenhang voraussetzen. Zur Findung von anderen als monotonen Zusammenhängen wird die varianzanalytische Untersuchung der kategorisierten Störgrößen hinzugenommen.

Die Korrelationsmaße, die jeweiligen p-Werte der Tests auf Unkorreliertheit ($H_0: \rho=0$) sowie die zugrunde liegende Zahl von Beobachtungspaaren werden für die dokumentierten Stichprobenvariablen und konstruierten Hilfsgrößen errechnet, die Ergebnisse sind den Tabellen 5 und 6, Anhang 4, zu entnehmen.

Da die logarithmische Transformation der Cadmium- und Bleikonzentrationen eine bessere Anpassung an die Normalverteilung erbringt, werden die logarithmierten Elementkonzentrationen ebenfalls in die Korrelationsanalyse mit einbezogen. Die Korrelationsmaße und die zugehörigen p-Werte verändern sich trotz dieser Maßnahme nur unbedeutend (Anhang 4, Tabellen 7 und 8). Demnach verdeutlicht die Einbeziehung der logarithmierten Elementkonzentrationen keinen der betrachteten Zusammenhänge, eine Steigerung des Erklärungsgrades wird nicht erreicht. Somit wird mit den originalen Belastungsdaten weitergearbeitet, damit bleibt der Vorteil der Möglichkeit zu direkter Interpretation der Ergebnisse erhalten, die bei Logarithmierung verlorengeht.

Allgemein ist zu beobachten, daß beide Korrelationsmaße gleichgerichtete Tendenz zeigen, somit gibt es keinen Hinweis auf nicht-linearen Zusammenhang.

Aufgrund dieses Befundes werden zur Interpretation nur die Pearson-Korrelationskoeffizienten herangezogen. Dies gibt die Möglichkeit, aufgrund der Beziehung $r_p^2 = R^2$ mit dem Bestimmtheitsmaß R^2 der linearen Einfachregression weiterzuarbeiten. In diesem Modell gibt R^2 den prozentualen Anteil der Varianz einer Belastungsmessung an, der durch eine Störgröße linear erklärt wird (Tabelle 35).

Tabelle 35. R^2 -Werte (%) der linearen Einfachregressions-Modelle:
Cadmium- und Bleikonzentration der Nierenrinde in Ab-
hängigkeit vermuteter Störgrößen

1.	Lebensalter						
CD	31,34						
PB	6,68						
2.	Leistungsparameter der Kuh						
	MIKG	FEKG	PROKG	LLMI	LLFE	LLPRO	AK
CD	2,09	2,91	1,18	5,40	3,25	4,62	4,62
PB	0,76	0,29	0,64	1,90	6,96	6,15	7,71

III.B.2.3.5 Einzeluntersuchung

III.B.2.3.5.1 Alter

III.B.2.3.5.1.1 Abhängigkeitsanalyse

Für die Beziehung zwischen Alter und Cadmiumkonzentration der Nierenrinde ergibt sich ein R^2 -Wert von 31,34%, für die Abhängigkeit der Bleikonzentration dagegen nur 6,68%.

Vergleichend wird dieser Befund varianzanalytisch untersucht, die getroffene Altersklasseneinteilung (ALTKL) ist der Tabelle 23 zu entnehmen, Klassenfrequenzen, und -mittelwerte für die Analysenvariablen Cadmium und Blei sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Tabelle 36. Varianzanalytische Überprüfung der Altersabhängigkeit der Cadmium- und Bleikonzentration der Nierenrinden (CD, PB) - Klassenfrequenzen und Klassenmittelwerte der Analysenvariablen in den 3 Alterklassen

Variable	Alters- klassen	n	$\bar{x}$	Variable	Alters- klassen	n	$\bar{x}$
CD	jung	15	2,98	PB	jung	10	0,79
	mittel	22	5,14		mittel	23	0,94
	alt	11	7,38		alt	11	0,93

In Tabelle 37 sind die R^2 -Werte sowie die p-Werte für die Untersuchung der Variablen ALTER zusammengefaßt.

Der starke Zusammenhang zwischen Alter und Cadmiumkonzentration wird weiterhin durch einen sehr niedrigen p-Wert des Tests auf Klassengleichheit im Modell der Varianzanalyse ($pH_0 = 0,0008$) bestätigt, er spricht für die Annahme der Alternativhypothese, bestätigt also einen altersbedingten Konzentrationsunterschied.

Dagegen liefert die explorative Untersuchungskombination keine Hinweise auf eine vergleichbare Altersabhängigkeit der Bleikonzentrationen.

Tabelle 37 . Resultate der explorativen Abhängigkeitsanalyse
von CD bzw. PB und ALTER

Element	(r_p)	R^2 (%)	p-Wert
Cd	(0,56)	31,43	0,0008
Pb	(0,26)	6,68	0,19

III.B.2.3.5.1.2 Residuenanalyse

Die graphische Darstellung der normierten Residuen (d_i) in Abhängigkeit von den geschätzten Werten des Regressors ALTER deutet auf ein Ansteigen der Varianzen hin. Diese Veränderung tritt aber erst ab einem Alter von 6 Jahren deutlich auf. Aus diesem Verlauf wird geschlossen, daß der Faktor ALTER nicht gleichmäßig über alle Altersgruppen hinweg wirkt.

Ein nahezu idealer Verlauf der normierten Residuen ist bis zu einem Alter von 6 Jahren zu erkennen (Abb. 13). Diese Beobachtung ist wichtig, da die Störgrößenexploration durchgeführt wird, um Hinweise abzuleiten, wie Varianzreduktion bei den Belastungswerten zu erreichen ist. Es zeichnet sich ab, daß ein Integrationssystem, das nur von Kühen bis zu 6 Jahren gebildet wird, am effektivsten ist, d.h. mit den kleinsten Stichprobenumfängen zu arbeiten erlaubt.

Analoge Beobachtungen können für die Bleikonzentrationen in der Nierenrinde nicht gemacht werden.

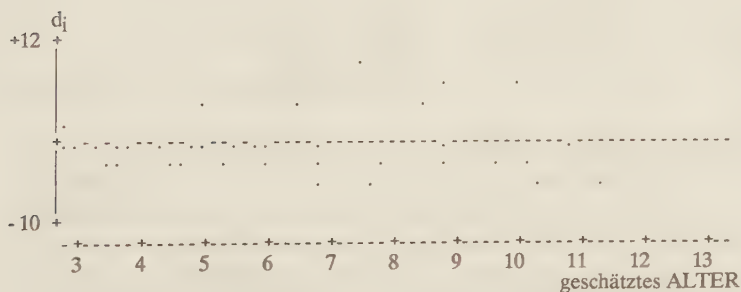


Abbildung 13 . Normierte Residuen (d_i) für die Regression Cadmiumkonzentration auf ALTER

III.B.2.3.5.2 Milchleistungsparameter

Als weitere potentielle Einflußfaktoren, deren unterschiedliche Merkmalsausprägungen zur Varianz der Cadmium- und Bleiwerte der Stichprobe beitragen können, werden die Milchleistungsparameter untersucht.

III.B.2.3.5.2.1 Durchschnittliche Jahres-Milchleistung

III.B.2.3.5.2.1.1 Durchschnittliche Jahres-Milchleistung (MIKG) als Repräsentant der Milchleistungsparameter

Von denjenigen Tieren, die an die Milchleistungsprüfung des LKV angeschlossen waren, sind neben der Variable MIKG, auch die "Durchschnittlichen Jahressleistungen Fett und Protein" (FEKG) (PROKG) bekannt.

Die Korrelationsanalysen zeigen extrem starken Zusammenhang dieser drei Leistungsparameter untereinander, die Ergebnisse sind in Tabelle 38 zusammengefaßt.

Tabelle 38 . Korrelationen der Milchleistungsparameter MIKG, FEKG und PROKG
(Pearson-Korrelationskoeffizient (r_p), Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s), p-Werte für Test auf Unkorreliertheit, Anzahl der Beobachtungspaare)

	FEKG		PROKG	
	r_p	r_s	r_p	r_s
MIKG	0,92999 0,0001 20	0,87368 0,0001 20	0,97715 0,0001 19	0,92362 0,0001 19
PROKG	0,95294 0,0001 19	0,93240 0,0001 19	-	-

Aufgrund des engen Zusammenhanges kann die Variable MIKG als Ausdruck für die Variablen FEKG und PROKG dienen und die Störgrößenanalyse demnach auf die Untersuchung ersterer reduziert werden. Somit gibt es auch keinen Hinweis, daß die fehlenden Angaben über Fett- und Proteinleistung der Kühe, die nicht an die MLP an-

geschlossen waren, Informationsverluste hinsichtlich der Störgrößenexploration bedeuten. Es ist zu vermuten, daß der jeweilige prozentuale Anteil der Fett- und Proteinleistung an der Gesamtleistung Milch innerhalb des Probenkollektives kaum unterschiedlich ist.

Die Ergebnisse der Abhängigkeitsanalyse zwischen den gemessenen Cadmium- und Bleibelastungen und den Milchleistungsparametern (MIKG, FEKG, PROKG) innerhalb der Gruppe der MLP-Kühen sind in Tabelle 39 zusammengefaßt.

Für keine dieser vermuteten Störgrößen läßt sich ein starker Zusammenhang zu den Elementkonzentrationen von Cadmium und Blei herstellen, die Modelle linearer Einfachregression erklären nur einen kleinen Anteil der Variation. Die Höhe der p-Werte der varianzanalytischen Einflußprüfung sprechen gegen eine Ablehnung der Nullhypothese.

Tabelle 39 . Resultate der explorativen Abhängigkeitsanalyse zwischen MIKG, FEKG, PROKG und CD bzw. PB

gespeicherter Schadstoff		MIKG	FEKG	PROKG
CD	R ² (%) :	2,09	2,91	1,18
	p-Wert :	0,3549	0,5124	0,6883
PB	R ² (%) :	0,79	0,29	0,64
	p-Wert :	0,5689	0,8223	0,7448

(p-Wert für den Test auf Unkorreliertheit ($H_0: R^2 = 0$))

III.B.2.3.5.2.1.2 Abhängigkeitsanalyse

Für das Merkmal MIKG entfällt die Einschränkung auf die Sondergruppe der MLP-Kühe, der volle Datenkörper steht zur Verfügung. Mittels des Testes auf Klassengleichheit im Modell der Varianzanalyse wird geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen MIKG und CD bzw. PB aufzudecken ist. Die Klassengrenzen der gebildeten Milchleistungsgruppen (MIKGKL) sind Tabelle 22 zu entnehmen, Klassenfrequenzen und -belastungsmittelwerte werden für den potentiellen Störfaktor "MIKG" in Tabelle 40 wiedergegeben.

Tabelle 40. Varianzanalytische Überprüfung der Beeinflussung der Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinden durch den Faktor MIKG - Klassenfrequenz und Klassenmittelwerte der Analysenvariablen in den 3 Leistungsklassen

	Klasse	n	$\bar{x}$		Klasse	n	$\bar{x}$
CD	niedrig	17	5,92	PB	niedrig	20	0,94
	mittel	12	4,12		mittel	11	0,87
	hoch	14	4,41		hoch	14	0,87

Als p-Werte für die Nullhypothese der Klassengleichheit ergeben sich für die Analysenvariablen: Cadmium $p=0,1958$, Blei $p=0,7264$. Aufgrund dieser Werte wird die Nullhypothese nicht abgelehnt; demnach finden sich keine Hinweise auf eine Störwirkung durch den Faktor MIKG.

III.B.2.3.5.2.1.3 Korrelationsanalyse unter Partialisierung des gemeinsamen Alterseinflusses

Für die Merkmale CD, PB und MIKG wird gemeinsame Abhängigkeit vom Alter festgestellt (Anhang 4, Tabelle 5 und 6), zur besseren Übersicht werden die Ergebnisse der Korrelationsanalysen zwischen diesen Variablen in Tabelle 41 zusammengestellt.

Tabelle 41. Gemeinsame Altersabhängigkeit der Stichprobenvariablen CD bzw. PB und MIKG
(Pearson-Korrelationskoeffizient, p-Werte für Test auf Unkorreliertheit)

	CD	PB	MIKG
ALTER	0,56067 0,0001	0,25837 0,1232	0,22804 0,1232

Ein gemeinsamer Zusammenhang kann die Aussage von Abhängigkeitsanalysen verschieden beeinflussen. Extreme Effekte sind in einem Fall die Erzeugung von Scheinkorrelationen, im anderen Fall wird ein vorhandener Zusammenhang verdeckt. Die Technik der "partiellen Korrelationsanalyse" erlaubt die gemeinsame Abhängigkeit zweier Größen, deren Zusammenhang untereinander geprüft werden soll, von der einer dritten Größe zu bereinigen. Unter der künstlich geschaffenen Bedingung, daß die gemeinsame Altersabhängigkeit ausgeschaltet ist, wird in diesem Abschnitt noch einmal der Zusammenhang zwischen CD bzw. PB und MIKG untersucht.

Die Korrelationsanalyse unter Partialisierung der Störgröße ALTER verdeutlicht besonders den Zusammenhang zwischen CD und MIKG durch die sprunghafte Veränderung des Pearson-Korrelationskoeffizienten von vormals -0,1446 auf -0,3398, dazu läßt der zugehörige p-Wert ($p=0,0277$) das Korrelationsmaß als von Null signifikant verschieden erkennen. Die Veränderungen sind für Cadmium und Blei in Tabelle 42 festgehalten.

Während Regressions- und Varianzanalysen keine Hinweise auf ein großes Störpotential geben, das von den Milchleistungsparametern ausgehen könnte, zeigt sich nach Partialisierung der gemeinsamen Altersabhängigkeit der Variablen CD bzw. PB und MIKG ein verstärkter Zusammenhang zwischen der Cadmiumkonzentration und der durchschnittlichen Jahresmilchleistung. Dieser negative Zusammenhang könnte dahin-

gehend gedeutet werden, daß mit steigender Milchleistung weniger Cadmium und Blei gespeichert wird. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß dies als Hinweis eines milchleistungsabhängigen Ausschwemmeffektes zu deuten ist, mit der Konsequenz, daß sich die umweltbedingte Cadmiumbelastungssituation in der Milch spiegeln könnte.

Tabelle 42. Vergleich der Pearson-Korrelationskoeffizienten vor und nach Alters-Partialisierung
(p-Werte für Test auf Unkorreliertheit)

Korrelation	Pearson-Korrelationskoeffizient	
	vor Alters-Partialisierung	nach Alters-Partialisierung
CD - MIKG	- 0,1446 0,3549	- 0,3398 0,0277
PB - MIKG	- 0,0872 0,5689	- 0,1514 0,3266

III.B.2.3.5.2.2 Lebens-Milchleistung (LLMI, LLFE, LLPRO)

Da die Nierenrinde als Langzeitspeicher für das Element Cadmium gilt, soll der mögliche Einfluß von Milchleistung in analoger Form - in der Ausprägung als Lebensleistung - untersucht werden.

Wie schon beim Merkmal MIKG beobachtet, zeigt sich, daß auch die Hilfsvariable LLMI als Stellvertreterin der übrigen Milch Lebensleistungsparameter (LLFE, LLPRO) betrachtet werden kann. Hochsignifikante und sehr starke Korrelationen sind hierfür der Ausdruck (Tabelle 43).

Tabelle 43 . Korrelation der Milchleistungsparameter MIKG, FEKG und PROKG
Pearson-Korrelationskoeffizient (r_p), Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s),
p-Werte für Test auf Unkorreliertheit, Anzahl der Beobachtungspaare

	ALTER		LLFE		LLPRO	
	r_p	r_s	r_p	r_s	r_p	r_s
LLMI	0,96428	0,97318	0,98769	0,99398	0,99721	0,99649
	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	47	47	20	20	19	9

Die Ausprägung dieses Faktors ist kumulativ mit dem Tialter verbunden. Somit ist in dieser Stichprobe der Faktor LLMI nur eine andere Ausdrucksform für den Faktor ALTER.

Zur Untersuchung einer etwaigen Abhängigkeit der Cadmium- und Bleispeicherung im Nierenrindengewebe vom konstruierten Merkmal LLMI muß die gemeinsame Altersabhängigkeit beseitigt werden. Sachgerechte Applikation der Korrelationsanalysen zwischen LLMI und den Konzentrationswerten ist nicht möglich, solange unbekannt ist, wie der vermutete Faktor LLMI wirkt. Es ist vorstellbar, daß er unterschiedlich auf das Speicherverhalten von jungen und alten Tiere Einfluß nimmt. Für diesen Fall kann nicht davon ausgegangen werden, daß die gesamte Stichprobe eine geeignete Grundgesamtheit darstellt, in der die Effekte gleichsinnig wirken; nur diese könnten mittels partieller Korrelation ausgeglichen werden.

Aus der Residuenanalyse (III.B.2.3.5.1.2) wird der Schluß gezogen, daß zur Effizienzsteigerung des Ansatzes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" nur Proben von bis sechsjährigen Kühe gezogen werden sollten.

Innerhalb dieses Kollektives dürften die Voraussetzungen geschaffen sein, den möglichen Einfluß des Faktors "Lebensleistung Milch" auf die "Cadmium- und Bleikonzentration der Nierenrinde" unter Partialisierung der gemeinsamen Altersabhängigkeit untersuchen zu können. Eine gegenläufige Einflußnahme des Faktors innerhalb dieses enggefaßten Kollektives ist unwahrscheinlich.

Ein partialisierter Korrelationskoeffizient $r_{\text{par}} = -0,190$ wird für den Zusammenhang von LLMI und CD errechnet und entsprechend $r_{\text{par}} = -0,236$ für PB.

Aufgrund der schwachen Ausprägung des Zusammenhanges innerhalb der eingeschränkten Altersgruppe wird auf ein geringes Störpotential dieses Faktors geschlossen. Da dieser Faktor als Synonym für LLFE und LLPRO steht, wird dieser Schluß analog übertragen.

III.B.2.3.6 Absicherung der Einflußfaktoren ALTER und MIKG

Bei der bisherigen Exploration von Störgrößen werden Zusammenhänge nur paarweise untersucht. Die Zusammenhänge zwischen Belastung, Alter und Milchleistungsparametern zeigen aber, daß es sinnvoll ist, auch "Kombinationswirkungen" zu betrachten. Zur Absicherung dieser simultanen Betrachtungsweise wird deshalb eine multiple Regression mit der Methode der schrittweisen Rückwärtselimination durchgeführt.

Die Resultate der multiplen Regression unter Einbeziehung der Variablen ALTER, MIKG, FEKG, PROKG und AK und deren schrittweise Rückwärtseliminierung führen zusammengefaßt zu folgender Interpretation:

- die Variable "Bleikonzentration der Nierenrinde" findet durch keine der vermuteten Störgrößen ausreichende Erklärung;
- die Variable "Alter" ist der bestimmende Einflußfaktor für die Ausprägungen der Cadmiumkonzentrationen in Nierenrinden innerhalb des streng definierten Probenkollektives;
- es stellt sich als günstiger heraus, in Modelle die original erhobenen Störgrößen "Alter" und "Durchschnitts-Milchleistungsdaten" aufzunehmen, als die daraus konstruierten Hilfsgrößen "Lebens-Milchleistungen" einzusetzen.

Wenn die multiple Regression nur auf Basis der Störvariablen ALTER und MIKG durchgeführt wird, findet diese Auslegung Bestätigung. Unter dieser Voraussetzung sind größere Beobachtungszahlen vorhanden, da die Leistungsparameter "Fett" und "Protein" nur von dem Teil der Stichprobe erhoben werden konnte, der an die Milchleistungsprüfung des LKV angeschlossen war.

Für die Variable "Cadmiumkonzentration" wird unter Einbeziehung bisher gewonnener Ergebnisse folgendes Modell erstellt:

$$CD = \beta_0 + \beta_1 \text{ ALTER} + \beta_2 \text{ MIKG} + \text{Fehler}$$

In diesem Modell wird der diesen beiden Störgrößen unterstellte Einfluß, als signifikant zum Niveau von 5% erkannt. Im Gegensatz zur ausschließlichen Betrachtung des Störeinflusses ALTER erhöht sich das Bestimmtheitsmaß R^2 von 31,34 auf 37,51% , wenn die Variable MIKG mitberücksichtigt wird.

Die für die Variable "Cadmium in Nierenrinden" geschätzte Gleichung lautet:

$$CD = 55,0865 + 0,5624 \cdot \text{ALTER} - 0,0011 \cdot \text{MIKG}$$

Neben dem erwarteten Akkumulationseffekt des Alters zeichnet sich für die Variable MIKG ein die Cadmiumkonzentration verringernder Effekt ab. Dies könnte im Sinne eines laktationsbedingten Ausschwemmeffektes gedeutet werden.

III.B.2.4 Abgeleitete Probennahme-Strategie

III.B.2.4.1 Auswahlkriterien für die geeignete Schicht innerhalb der Population "zu schlachtende Milchkühe"

Aus der Datenanalyse ergeben sich Kriterien zur Probennahme, deren Beachtung die Cadmium- und Bleiüberwachung effizienter gestalten.

Es wird vorausgesetzt, daß die Abgrenzung flächengleicher Untersuchungspartzen unter dem Aspekt weitmöglicher Eliminierung systematischer Expositionsunterschiede der Grünfütterflächen durchgeführt wird.

1. Die zur Verfügung stehende Grundgesamtheit "Schlaktkühe einer Monitoring-Einheit" erweist sich als ungeeignet. Sie ist bezüglich des Merkmales "Alter" inhomogen, sie wird aus den Untergruppen junge und alte Schlaktkühe zusammengesetzt. Kühe mittleren Alters werden kaum geschlachtet (III.B.2.3.1).

2. Bezüglich der Blei-Belastungswerte wird ausreichend Störeinflüssen vorgebeugt, wenn nur von Schlaktkühen der Rasse Braunvieh Nierenproben gewonnen werden. Es wird festgestellt, daß die Variable "Bleibelastung des Nierengewebes" durch alle anderen als potentielle Störgrößen untersuchten Merkmale keine ausreichend gute Erklärung findet. Die Varianz der Bleigehalte bleibt trotz der Versuche, Störeinflüsse zu eliminieren, nahezu unverändert. Deswegen beziehen sich die folgenden Kriterien für eine strategische Probenauswahl auf die erreichte Reduzierung der Cadmium-varianz.

3. Es wird die Durchführung einer "geschichteten Zufallsauswahl" (HARTUNG, 1987) vorgeschlagen. Die geeignete Schicht bilden die bis 6 jährigen Schlaktkühe einer Monitoring-Einheit.

Diese Auswahl wird bestimmt durch die belegte Stärke des Zusammenhanges "Cadmiumkonzentration der Nierenrinde" und "Alter" (III.B.2.3.4).

Weiter wird festgestellt, daß die Altersabhängigkeit der Cadmiumkonzentration in der Nierenrinde nicht in allen Altersstufen gleich stark ausgeprägt ist. Es stellt sich heraus, daß nur die Gruppe der bis 6 jährigen Kühe mit dem kleinsten Stichprobenumfang zu arbeiten erlaubt (III.B.2.3.5.1.2).

4. Der Faktor "Alter" erweist sich als wichtigste Störgröße.

Die Technik "Zahnaltersbestimmung" (HABERMEHL, 1961) erlaubt eine ausreichend präzise Feststellung des Alters der Schlaktkuh, auch wenn das Alter nur in ganzen Jahre angegeben werden kann (vgl. ALTER und ALTD, Anhang 4, Tabellen 5 und 6). Somit kann ohne aufwendige Befragung des Tierhalters sichergestellt werden, daß nur Proben von Tieren der gewünschten Altersschicht asserviert werden. Durch diese einfache Maßnahme läßt sich die Varianz der Cadmium-Belastungswerte ausreichend beherrschen. Alle anderen als Störgrößen vermuteten Faktoren, zeigen vergleichsweise geringfügiges Störpotential.

III.B.2.4.2 Beispielhafte Darstellung der Auswirkung der vorgeschlagenen Probennahme-Strategie am vorhandenen Datenmaterial

Am vorhandenen Datenmaterial wird dargestellt, welchen Effekt eine Beschränkung auf Kühe der Altersklasse bis 6 Jahre als Komponenten des Schadstoff-Integrationsystems hat.

Die Tabellen 44 und 45 vergleichen die wichtigsten Kenngrößen der Variablen "Cadmium" bzw. "Blei" beider Kollektive.

Die Einschränkung der zufälligen Probennahme auf die Schicht "bis 6 jährige Schlachtkühe" bewirkt als wichtigste Veränderungen Varianzreduzierung und bessere Annäherung an symmetrische Verteilung der Variablen. Ein besonders deutliches Beispiel der Varianzreduzierung bietet die Variable "Cadmiumkonzentration der Nierenrinde". Die Variable "Bleikonzentration der Nierenrinde" zeigt ausgeprägte Annäherung an Symmetrie, das Schiefemaß verringert sich auf $g = 0,07$.

Tabelle 44 . Vergleich der Variable "Cadmiumkonzentration" in der Altersgruppe " Kühe ≤ 6 Jahre" und im "Reduzierten Datenkörper"

Kollektiv	Kühe ≤ 6 Jahre	" Reduzierter Datenkörper"
n	21	48
$\bar{x}$	3,353	4,978
s^2	2,4255	9,7501
s	1,557	3,123
cv %	46	62
$x_{0,5}$	3,066	4,051
g	1,57	1,49
p _{nv}	0,003	0,001

Tabelle 45 . Vergleich der Variable "Bleikonzentration" in der Altersgruppe " Kühe ≤ 6 Jahre" und im " Reduzierten Datenkörper"

Kollektiv	Kühe ≤ 6 Jahre	" Reduzierter Datenkörper"
n	23	50
$\bar{x}$	0,841	0,889
s^2	0,049	0,074
s	0,221	0,271
cv %	26	31
$x_{0,5}$	0,838	0,846
g	0,07	0,84
p _{nv}	0,802	0,026

III.B.2.4.3 Schätzung des Mindest-Stichprobenumfanges

Zur orientierenden Abschätzung des Mindest-Stichprobenumfanges wird von der im reduzierten Datenkörper geschätzten Cadmiumvarianz des Kollektives "Kühe bis 6 Jahre" ausgegangen.

Der je nach angestrebter Art und Sicherheit der Aussage nötige Stichprobenumfang wird mit der von COHEN (1975) beschriebenen Methode ermittelt (s. III.A.1.2), die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 1. Art wird auf $\alpha = 0,05$ festgesetzt.

Die zu erhebende Beobachtungsanzahl wird aus der Tafel für den Zwei-Stichprobenfall entnommen (COHEN, 1977, S. 50). Unter der Voraussetzung, daß 17 Stichproben je Untersuchungseinheit nicht überschritten werden sollen, darf der zu erkennende Unterschied (Δh) nicht kleiner gewählt werden als der Schätzer der Standardabweichung der Cadmiumkonzentrationen des Kollektivs der "4-6 jährigen Kühe". Die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 2. Art kann höchstens auf $1-\beta = 0,20$ festgelegt, d.h. mit dem Schadstoff-Integrationssystem "Kühe $\leq$ 6 Jahre" könnte mit 17 Stichproben ein Unterschied von ca. 1,6 mg Cd/kg Trockenmasse Nierenrinde entdeckt werden. Hätte die Varianz nicht reduziert werden können, würden 64 Stichproben benötigt, oder es könnte erst ein Unterschied von 3,12 mg Cd/kg Trockenmasse Nierenrinde durch den Test entdeckt werden.

Mit 17 Stichproben könnten Bleibelastungsunterschiede ab 220 mg/kg Trockenmasse Nierenrinde festgestellt werden.

Ebenfalls gilt es, sich an die Größe der Untersuchungseinheiten heranzutasten, die noch die Voraussetzung weitgehender Belastungshomogenität innerhalb der einzelnen Untersuchungspartelle erlaubt. Dabei muß die Möglichkeit einer Assoziation von Futterzusammensetzung und Subregion bedacht werden, diesbezügliche Vorinformationen sind einzuholen. Die den Untersuchungen zugrunde liegenden Stichproben kamen aus einem Gebiet, das mit einem Planquadrat von 32 km Kantenlängen umschrieben werden kann. Eine Fläche dieser Größe könnte zu einer Monitoring-Einheit zusammengefaßt werden.

III.B.3 Erweiterung des Probensatzes: Indikatorgewebe "Rinder-Zahn"

Wie im Literaturteil geschildert, besitzt Zahngewebe die Voraussetzungen, als Indikator für Langzeit-Bleiexposition eingesetzt zu werden. Da diesbezügliche Studien bisher ausschließlich an menschlichen Zähnen durchgeführt wurden, sollte zunächst die Eignung von Rinderzähnen als Indikator geprüft werden.

Im Sinne der Praktikabilität des Monitoringansatzes ist u. a. ein Indikatorgewebe zu wählen, mit dem zuverlässige Analysendaten schnell erarbeitet werden können. Schwierigkeiten bei Probenaufbereitung und Analytbestimmung sind abzuklären, und es ist zu prüfen, ob sie im Routinebetrieb zu bewältigen sind.

Der permanente "Caninus (1C)" bzw. Eckschneidezahn des Rindes ist wie die übrigen Incisivi "einwurzelig" und "schmelzeinhöckerig"; er schließt lateral die Schneidezahnreihe ab. Der große Zwischenraum zu den Backenzähnen des Unterkiefers erleichtert die Extraktion. Aufgrund der paarigen Zahnanlage ist - gleiche Speicheraktivität vorausgesetzt - eine Ersatzprobe vorhanden, dadurch ist einem Informationsverlust durch fehlende oder zerstörte Proben zu steuern.

Die Kombination aus Mahlen der Laborprobe "Rinderzahn" und anschließender Bleibestimmung in Pulveraliquoten mittels SS-ZAAS wird als geeignete analytische Methode angesehen. Sie verspricht hohen Probendurchsatz bei minimierter Gefahr einer Veränderung des ursprünglichen Analytgehaltes sowie bei moderaten Analysenkosten, wichtige Momente für die Realisierbarkeit des vorgeschlagenen Ansatzes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring".

Es bleibt zu prüfen, ob und inwieweit in der Untersuchungsmatrix Rinderzahn reproduzierbare Richtigkeit der Analyse von Bleikonzentrationen zu erreichen ist. Weiter muß gesichert werden, daß die dabei erhaltenen Analysenwerte die Beantwortung der Frage nach Unterschieden in den Bleibelastungen von Monitoring-Einheiten erlauben.

III.B.3.1 Eignung von "Rinder-Zahn" als Laborprobe

III.B.3.1.1 Überprüfung der Probenvorbereitungs-Technik "Mahlen"

Die Probenvorbereitung "Mahlen" der Laborprobe "Rinder-Zahn" stellt die Testprobe "Zahnpulver" bereit. Eine Auflösung des Zahngewebes durch Reagenzzusätze sollte umgangen werden, um vom Blindwertproblem möglichst freizukommen (III.B.1.1.3). Eine Pulverisierung des Zahnes in einem geschlossenen Mahlraum aus Achat mit einer als Pistill wirkenden Achatkugel (Vibrationskugelmühle) schließt weitgehend eine Verfälschung des ursprünglichen Analytgehaltes aus, dies belegen die Erfahrungen, die bei der Herstellung von Referenzmaterial an der Gemeinschaftlichen Forschungsstelle Ispra der Europäischen Kommissionen vorliegen (MUNTAU, 1987).

Der Zahn ist aus verschiedenen embryonalen Anlagen zusammengesetzt. Das Schmelzorgan, dessen Zellen ektodermalen Ursprungs sind, liefert mit den Adamantoblasten die Schmelzsubstanz (Email), die später dem ausgebildeten Zahn kappenartig aufsitzt. Das Zahnbein (Dentin) wird von den osteoblastenähnlichen Zellen der mesodermalen Zahnpapille gebildet (GRAU und WALTER, 1967). Noch nach Mahlung des Zahnes ist die Zusammensetzung aus verschiedenen Komponenten erkennbar. Das Email ist die härteste Substanz, die der Organismus produziert und ist deshalb sehr spröde. Aufgrund dieser Eigenschaft läßt es sich leicht zu sehr feinem Pulver vermahlen. Von dieser Fraktion heben sich die Pulverpartikel des Dentins deutlich ab. Dentin hat aufgrund höherer Gehalte an organischer Matrix eher kryptokristallinen Charakter, es erweist sich als weniger sprödes Mahlgut, eine groberkörnige Partikelfraktion ist die Folge. Diese Zuordnung der Pulverfraktionen zu den Komponenten Email und Dentin wird durch Studien des Autorenteam LeGEROS und LeGEROS (1984) bestätigt.

In Abbildung 14 werden Röntgen-Diffraktogramme der Fraktionen Email (A, A') und Dentin (B, B') gegenübergestellt. Die Diffraktogramme A' und B' werden als typisches Beispiel für Rinderzahnmatrix mit den Diffraktogrammen aus o.a. Studie verglichen, mit A wird das Diffraktogramm von Human-Email, mit B das von Human-Dentin gekennzeichnet.

Die belegte Übereinstimmung der Signalpeaks in Korrespondenz zum Diffraktionswinkel schließt falsch-positive Ergebnisse in den eigenen Röntgen-Diffraktionsuntersuchungen aus; weiter wird deutlich, daß die beiden Fraktionen gleiche Kristalltypen aufweisen. Die dritte Hartschicht des Zahnes, der Zahnzement (Substantia ossea), kann nicht wie die beiden anderen durch Sieben abgetrennt werden. Dies ist entweder

wegen des geringen Masseanteils nicht möglich oder der Zahnzement wird so vermahlen wie Zahnschmelz.

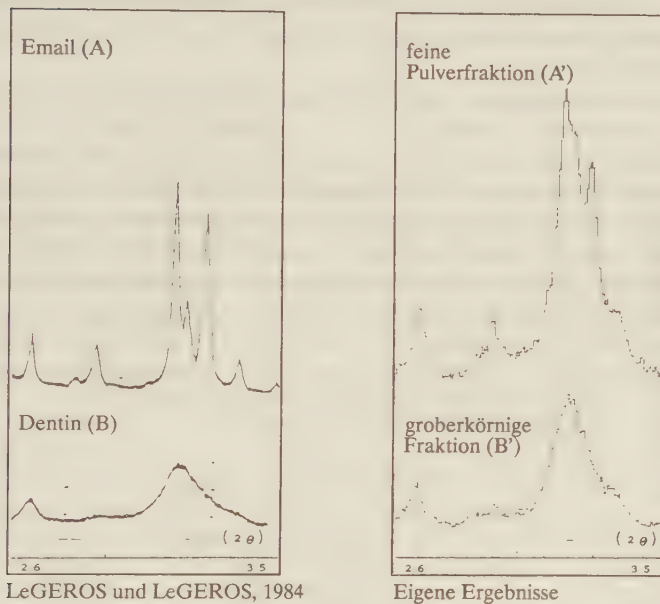


Abbildung 14. Vergleich der Röntgen-Diffraktogramme von Human-Email (A) und -Dentin (B) mit den Diffraktogrammen der feinkörnigen (A') und der groberkörnigen (B') Pulverfraktion eines gemahlenden Rinder-Caninus

Die Testprobe "pulverisierter Eckzahn" besteht aus heterogenen Partikeln, die Bleiverteilung in den beiden Pulverfraktionen Email und Dentin ist unbekannt.

Unter der Voraussetzung, daß unterschiedlich große Partikel verschieden stark bleibefrachtet sind, wird reproduzierbare Richtigkeit der Analysendaten nur dann erreicht, wenn sichergestellt werden kann, daß das Partikelverhältnis der Testprobe in der analytischen Probe beibehalten wird. Dies ist besonders schwierig zu realisieren, da die gewählte Bestimmungstechnik SS-ZAAS die analytische Probe auf Aliquote weniger Milligramm Masse limitiert.

Um diesen Punkt abzuklären, wurde die Analytverteilung innerhalb der unterschiedlichen Partikelklassen untersucht.

In den beiden durch Sieben (100 mesh) separierten Fraktionen wurde untersucht, ob unterschiedliche Bleikonzentrationen festzustellen sind. In dieser Untersuchungsreihe wurden die Signale mit Hilfe einer Bezugfunktion quantifiziert (wäßrige Analytlösungen). Dieses Vorgehen ist vertretbar, da nicht "wahre" Werte, sondern nur die Bestätigung von Unterschied bzw. Gleichheit gesucht wird, systematischer Fehlereinfluß also nicht stört. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 46 aufgeführt.

Tabelle 46. Mittelwert ($\bar{x}$), Standardabweichung (s) und Variationskoeffizient ($cv\%$) der Bleigehalte eines Rinder-Caninus (1C) und respektiver Email- bzw. Dentinanteile

Matrix	Pb (mg/kg)		
	$\bar{x}$	s	$cv\%$
Schmelz	1,10	0,05	5
Dentin	1,06	0,27	25
Zahn,total	1,10	0,14	13

($\bar{x}$ aus $n=10$)

Die Analysendaten geben keinen Hinweis für deutlich unterschiedliche Bleibelastungen zwischen den Pulverfraktionen Email und Dentin. Die Belastungswerte der beiden Fraktionen stimmen gut mit der Bleikonzentration überein, die vor der Unterteilung für das Mahlprodukt "Zahnpulver" zu analysieren war.

Der Variationskoeffizient zeigt Abhängigkeit vom Feinheitsgrad der Probe; sein auffällig hoher Wert im Falle der Dentinanalyse könnte auf eine inhomogene Bleiverteilung deuten.

Diese Ergebnisse geben keine Hinweise darauf, daß die Tatsache, daß das gewählte Probenorbereitungsverfahren eine Testprobe produziert - obwohl sichtbar aus zwei Partikelklassen bestehend -, die Repräsentativität der "analytischen Probe" a priori ausschließt.

Die Pulverisierung der Laborprobe "Rinder-Zahn" erweist sich als matrixadäquate Probenvorbereitung. Aus den einzelnen Probenaliquoten lassen sich zuverlässige Schätzer für die Gesamtleibelastung des Zahnes erarbeiten.

Die aus den Untersuchungen an Humanzähnen abgeleitete vornehmliche Bleiakкумуляtion in Dentin im Vergleich zu Email kann für den Rinder-Zahn (1 C) ebensowenig nachvollzogen werden wie die Feststellung einer prävalenten Bleispeicherung im Email (II.2.3.2.1).

III.B.3.1.2 Richtigkeit der Analyse

Die Bestimmung der Bleikonzentration in einer überwiegend aus Calciumphosphat bestehenden Matrix erscheint zunächst problematisch. Vorversuche haben ergeben, daß die Gegenwart von 0,2 mg Calcium - dies entspricht der Masse Calcium, die in durchschnittlicher Einwaage pulverisierten Zahnes zur Bleianalyse vorhanden ist - bei der Bestimmung von 6 ng Pb eine Signaldepression bis zu 50% verursacht (Abb. 15). Diese Störung ist nicht durch Optimierung der Geräteparameter wie Schutzgasfluß und Temperatur zu eliminieren.

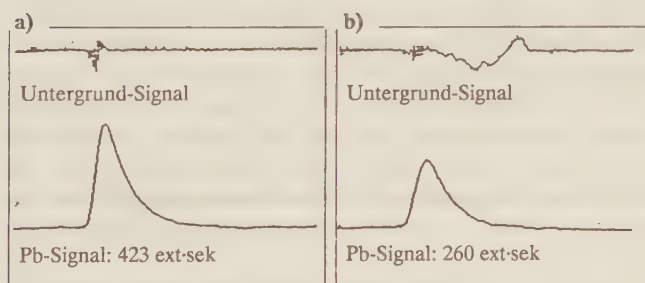


Abbildung 15 . Typische Bleisignale von a) 6 ng Pb und b) 6 ng Pb in Gegenwart von 0,2 mg Ca

Zur Quantifizierung der Signale wird daher auf Feststoff-Kalibrierung zurückgegriffen. Das speziell im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Referenzmaterial "Rinderzahn-Pulver" (Anhang 4.5) dient als Kalibrationssubstanz. Der Bleigehalt, der mittels IDMS für diese Matrix bestimmt wurde, wird als Zielwert gesetzt. Diese Bestimmungstechnik gilt bei heutigem analytischen Leistungsstand als Referenzmethode für Elementanalytik in biologischen Matrices (III.B.1.1.1); sie wird berechtigterweise genutzt, um in das Referenzmaterial "Richtigkeitsinformation" zu installieren. In verschiedenen Laboratorien

(GSF Neuherberg und KFA Jülich) wurden mit Hilfe zuverlässiger und auf verschiedenen physikalischen Grundlagen beruhender Methoden (DPASV, ET-AAS) die Bleikonzentrationen im Referenzmaterial geprüft, die Analysenergebnisse sind in Tabelle 47 aufgelistet.

Tabelle 47. Bleikonzentrationen im Referenzmaterial "Rinderzahn"

Bestimmungstechnik	n	Pb (mg/kg)		cv %
		$\bar{x}$	s	
IDMS ¹	6	2,99	0,052	2
DPASV ²	3	3,0	0,3	10
ET-AAS*	4	3,1	0,4	13

¹ ECN Petten, NL

² GSF Neuherberg, BRD

* vorausgehende Druckveraschung der Probe

Die Übereinstimmung der mit unterschiedlichen Techniken gewonnenen Analysedaten ist vorzüglich, das Material scheint somit als Kalibrationssubstanz geeignet.

Dem Referenzmaterial werden analytische Proben unterschiedlicher Masse zur Bleibestimmung entnommen. Die Daten der gemessenen Bleiextinktionen werden den 6 gebildeten Gewichtsklassen zugeordnet (Tabelle 48). Die Variationskoeffizienten, die aus den Bleikonzentrationen innerhalb der einzelnen Gewichtsklassen errechnet werden, dienen als Kenngrößen. Diese Maßzahlen lassen keinerlei Tendenzen erkennen; auch bei steigender Probenmasse wird keine zunehmende Signaldepression beobachtet. Neben der Notwendigkeit eines zuverlässigen "Zielwertes" für die Analytkonzentration bildet dieses Ergebnis eine weitere Voraussetzung, das Referenzmaterial als Kalibrierungssubstanz einsetzen zu können.

Tabelle 48. Referenzmaterial "Rinderzahn": Prüfung der Varianzhomogenität, Abhängigkeit der Pb-Meßwertstreuung von der Einwaagengröße

Einwaagebereich (mg)	n	cv %	Einwaagebereich (mg)	n	cv %
0,4 - 0,5	11	10	0,7 - 0,8	10	13
0,5 - 0,6	15	12	0,8 - 0,9	8	11
0,6 - 0,7	15	8	0,9 - 1,0	7	11

III.B.3.1.3 Übereinstimmende Bleikonzentrationen in linkem und rechtem Rinder-Caninus

Die Bleigehalte der paarig angelegten Canini (1C) werden untersucht; es wird gute Übereinstimmung ihrer Bleikonzentrationen festgestellt (Tabelle 49). Dieser Befund zeigt, daß es gleichgültig ist, welcher der beiden Zähne als Untersuchungsprobe asserviert wird. Dies erleichtert die Probennahme; für den Fall, daß eine Zahnextraktion mißlingt, steht eine Reserveprobe zur Verfügung.

Tabelle 49 . Vergleich der Bleikonzentrationen zwischen linkem und rechtem Caninus des Rindes

Proben- paar	Linker Caninus		Rechter Caninus	
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
1	2,126	0,062	1,998	0,126
2	1,348	0,072	1,318	0,070
3	2,380	0,134	2,50	0,392
4	1,998	0,040	2,112	0,108
5	2,652	0,336	2,804	0,216
6	4,260	0,336	4,680	0,268
7	0,506	0,023	0,566	0,082

III.B.3.2 Eignung des Rinder-Caninus als Indikator regionaler Bleibelastung

III.B.3.2.1 Untersuchung unterschiedlich exponierter Probenkollektive "Milchkühe": Bayerisches Alpenvorland - Argentinische Pampa

Die folgende Untersuchung soll abklären, ob mit dem Rinder-Caninus Aussagen über Langzeit-Bleiexposition in den landwirtschaftlich genutzten Räumen (Monitoring-Einheiten) möglich sind.

Dazu werden die Bleikonzentrationen zweier Probenkollektive analysiert, die unter extrem unterschiedlichen Belastungssituationen gehalten wurden. Die Altersabhängigkeit der Zahn-Bleikonzentration von Milchkühen aus dem Voralpengebiet, einem landwirtschaftlichen Produktionsraum in der stark industrialisierten Bundesrepublik, wird mit der von Milchkühen aus der Pampa des wenig industrialisierten Argentinien verglichen.

III.B.3.2.2 Ergebnisse

In Abbildung 16 sind die Bleikonzentrationen der Canini (1C) in Abhängigkeit vom Lebensalter sowie die geschätzte Regressionsgerade eingetragen. Deutlich unterscheiden sich die Punktwolken der beiden Kollektive, die unterschiedliche Steigung ist evident. Das Ergebnis bestätigt einen bis um einen Faktor 3 geringeren Bleigehalt des argentinischen Probenkollektives. In Tabelle 50 werden die geschätzten Parameter der Regressionsgeraden wiedergegeben.

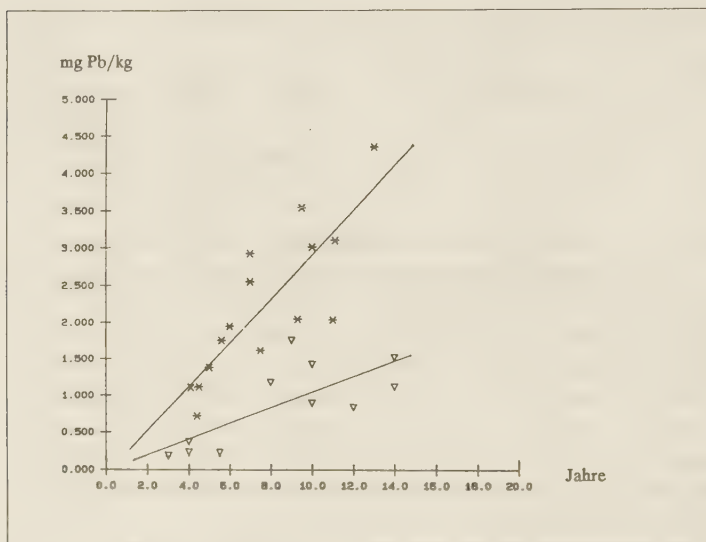


Abbildung 16. Vergleich der Altersabhängigkeit der Zahn-Bleikonzentration (1C) von einem oberbayerischen mit einem argentinischen Milchkuhkollektiv

Tabelle 50. Vergleich der geschätzten Parameter der Regressionsgeraden für die Altersabhängigkeit der Zahn-Bleikonzentration (1C) von einem oberbayerischen mit einem argentinischen Probenkollektiv

Kollektiv	Konstante	Steigungsfaktor	Korrelationskoeffizient (r_p)
Oberbayern	- 0,008	0,299	0,829
Argentinien	- 0,008	0,103	0,843

III.B.4 Umsetzung der Informationen aus regionaler Schadstoffüberwachung in effiziente Verbraucherschutzmaßnahmen für den Bereich "Fleischhygiene"

III.B.4.1 Notwendigkeit von analytischen Schnellverfahren für effizienten Vollzug von Verdachtsuntersuchungen am Ort der Fleischgewinnung

Die Monitoringaktivitäten sollen helfen, landwirtschaftliche Produktionsräume bezüglich ihrer Schadstoffexposition zu charakterisieren. Aus der Information, daß bestimmte Herkunftsgebiete stärkerer Schadstoffbelastung ausgesetzt sind, soll der Verdacht einer höheren Belastung dort produzierter Lebensmittel abgeleitet werden.

Am Schlachthof soll die Information, daß Tiere aus Gebieten erhöhter Exposition zur Schlachtung anstehen, die Einleitung von gezielten Verdachtsuntersuchungen veranlassen. Zum Vollzug von Schadstoffanalysen in tierischen Geweben muß eine Analyse-methode vorhanden sein, die schnell und ausreichend zuverlässige Ergebnisse liefert. Der Faktor "Zeit" ist gerade unter der speziellen Struktur des Schlachtwesens wichtig. Es ist praktisch unmöglich, verdächtige Schlachtkörper und dazugehörige Organe solange zwischenzulagern, bis Schwermetallkonzentrationen unter Anwendung üblicher Verfahren festgestellt sind.

Zur Abschätzung von Cadmium- und Bleibelastungen des Schlachtkörpers wird eine analytische Methode vorgeschlagen, die es erlaubt, in 5-8 Minuten zuverlässige Information zu liefern.

III.B.4.2 Entwicklung eines Schnellverfahrens zur Bestimmung der Cadmium- und Bleikonzentrationen in tierischen Geweben

Die Ergebnisse der Verteilungsstudien der Elemente Cadmium und Blei im Rindengewebe von Rindernieren zeigen, daß prinzipiell auch aus der Analyse sehr kleiner Probenmengen (5-10 mg) eine repräsentative Aussage über die Belastung der gesamten Nierenrinde getroffen werden kann (III.B.1.3.2.2). Allerdings hat die Erfahrung gezeigt, daß die Masse von 5-10 mg Frischgewicht im Routinebetrieb nicht exakt ermittelt wer-

den kann, da steter Wasserverlust der Frischprobe zu einer kontinuierlichen Verringerung der Probenmasse führt. Eine stabile Gewichtsanzeige durch die elektronische Mikrowaage kann sich somit nicht einstellen; zuverlässige Bezugsmasse ist bei diesem stark wasserhaltigen Ausgangsgut nur zu erreichen, wenn das Wasser vor Analysenbeginn entzogen wird. Diese zusätzliche probenvorbereitende Maßnahme verlängert die Analysendauer.

Der folgend beschriebene Vorschlag basiert auf einem Schnell-Auflösungsverfahren, das von größeren Probenaliquoten ausgeht, deren exakte Massenbestimmung keine Schwierigkeiten bereitet. Unter Einwirkung von Hitze und Säure soll die Auflösung des Gewebeverbandes und gleichzeitig die Homogenisierung der verbleibenden Bestandteile erreicht werden. Anschließend soll in einem definierten Volumen die Analytbestimmung durchgeführt werden.

Dieses Schnellverfahren soll helfen, die Wägeprobleme zu umgehen, die kleinste Mengen von Frischgewebe verursachen und den Analysengang deutlich zu verkürzen.

III.B.4.2.1 Materialien und Geräte

Chemikalien:

Salpetersäure 65%, Suprapur (Merck); Bezugslösungen, hergestellt unter Verwendung von "Titrisol"-Stammlösungen (Merck) und deionisiertem Wasser, Endverdünnungen angesäuert mit 100 μL Salpetersäure/50 mL.

Referenzmaterialien:

Rinderleber, National Bureau of Standards (SRM 1577) und Schweinennieren, Community Bureau of Reference der Europäischen Gemeinschaften (BCR 186), werden verwendet. Diese Referenzmaterialien werden ausgewählt, weil sie in ihrer Matrixzusammensetzung dem Probenmaterial am ähnlichsten sind (III.B.1.2.1).

Geräte:

Elektronische Mikrowaage ME 30 (Mettler), Zeeman-Atomabsorptions-Spektrometer SM 1 (Grün-Optik); Zeeman-Atom-Absorptions-Spektrometer 3030 mit HGA 500, Autosampler AS 40 (Perkin-Elmer); VARIPETTE 4710, Volumenbereich 10-100 μL (Eppendorf); Schneidwerkzeuge und Pinzetten Reintitan (DIN 17850); englumige Quarzgläschen mit Eichmarke bei 5 mL.

III.B.4.2.2 Durchführung

Ungefähr 150 mg frische Nierenrinde werden auf 0,1 mg genau in ein Quarzgefäß eingewogen und 1 mL Salpetersäure zugesetzt. Unter kurzzeitiger Erhitzung auf 80-100 °C (Aluminiumblock) wird die Probe in etwa 5 Minuten aufgelöst und die Lösung mit deionisiertem Wasser auf 5 mL aufgefüllt (Abb. 17).

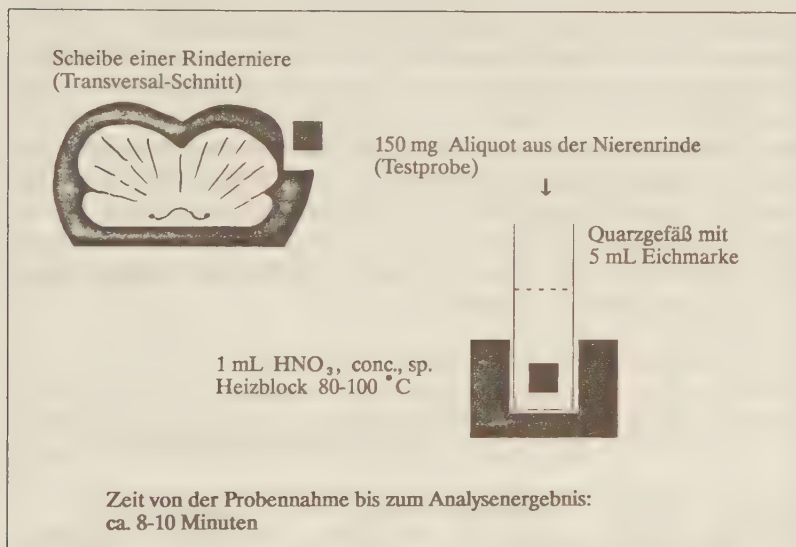


Abbildung 17. Schematisierte Durchführung der Probenlösung im Rahmen der Schnellmethode

III.B.4.2.3 Eignung der aufgelösten Probe für die Atomabsorptionsspektrometrie

Die Lösungen, die aus Nierenrindengewebe mit dem vorgestellten beschleunigten Verfahren hergestellt werden, unterscheiden sich kaum von Lösungen, die aus diesem Gewebe mit dem zeitintensiven Druckaufschlußverfahren gewonnen werden.

III.B.4.2.3.1 Aliquotisieren der Probenlösung

Von der mittels Schnellverfahren erhaltenen Lösung werden Aliquote zur Messung herangezogen. Diese Aliquote müssen reproduzierbar entnommen und in das Meßsystem (AAS) überführt werden können. Zur Überprüfung, inwieweit dies möglich ist, wurden drei Lösungsreihen vorbereitet (wäßrige Bezugskurve, Probenlösung aus Frischgewebe, Probenlösung aus lyophilisiertem Gewebe). Die Reproduzierbarkeit der Dosierung der Probenlösungen wurde mit der Reproduzierbarkeit der Dosierung der Bezugslösung verglichen. Hierzu wurden von den einzelnen Lösungen jeweils 20 mL mit manuell bedienter Kolbenhubpipette in die Meßkammer des Atomabsorptions-Spektrometers (hier: SM1) überführt und Cadmium- und Bleigehalte bestimmt. Mittelwerte und Standardabweichungen der Konzentrationen, die für 10 Einzeldosierungen ermittelt wurden, sind in Tabelle 51 aufgeführt.

Tabelle 51 . Schnellverfahren und Probendosierung
Manuelle Probendosierung (Kolbenhubpipette), 20 μ L Dosiervolumen

Element (ng/20 μ L)	Bezugs- lösung	FRISCHMATERIAL		LYOPHILISAT	
		Nierenrinde	Nierenrinde	Nierenpulver**	Plankton*
Cd	$\bar{x}$	0,19	0,22	0,14	0,043
	s	0,01	0,01	0,01	0,004
	cv %	5	5	7	9
Pb	$\bar{x}$	0,42	0,36	0,39	0,70
	s	0,05	0,04	0,05	0,09
	cv %	12	11	13	13

* Referenzmaterial T6, CEC JRC Ispra

** BCR 185

Der Variationskoeffizient der Werte aus 10 Einzeldosierungen wird als Maß für die Reproduzierbarkeit der manuellen Volumendosierung der Aufschlußlösungen verwendet. Die Variationskoeffizienten der Cadmium- und Bleianalysen der verschiedenen Lösungen unterscheiden sich nicht wesentlich. Die Ergebnisse bei Einsatz eines Dosierautomaten (hier: Zeeman-AAS 3030, die Bezugslösungen und Lösungen aus Frischgewebe werden neu angesetzt) sind in Tabelle 52 zusammengestellt.

Tabelle 52. Schnellverfahren und Probendosierung
Automatische Probendosierung (Kolbenhubpipette), 20 µL Dosiervolumen

Element (ng/20 µL)	BEZUGSLÖSUNG	FRISCHMATERIAL Nierenrinde (Rind)	LYOPHILISAT Plankton*
Cd $\bar{x}$	0,020	0,021	0,043
s	0,0002	0,0005	0,001
cv %	1	2,3	2,3
Pb $\bar{x}$	0,41	0,38	0,70
s	0,007	0,014	0,011
cv %	1,7	3,6	1,6

* Referenzmaterial T6, CEC JRC Ispra

Im Vergleich zur manuellen Probendosierung sind die Variationskoeffizienten alle kleiner, d.h. die Reproduzierbarkeit ist erwartungsgemäß besser, außerdem sind die Variationskoeffizienten der Meßwerte der Bezugslösung und der Meßwerte der nach dem Schnellverfahren hergestellten Lösungen etwa gleich groß.

III.B.4.2.3.2 Signalverlauf bei Cadmium- und Bleimessungen

Die Matrixzusammensetzung der mit dem Schnellverfahren erhaltenen Lösungen von Nierenrindengewebe ist unbekannt. Größe und Verlauf der unspezifischen Absorptionen sind deswegen von besonderem Interesse. Zum Vergleich wird zusätzlich Nierenrindengewebe einem Druckaufschlußverfahren unterworfen. Die Signalverläufe von unspezifischem Untergrund und Analyt sind in Abbildung 19 (Cadmium-Messung) und Abbildung 20 (Blei-Messung) für Schnell- und Druckaufschlußlösungen vergleichend dargestellt. Für die verschiedenen Aufschlußlösungen wurden Nierenrindenstücke annähernd gleicher Masse dem jeweiligen Aufschlußverfahren unterworfen, Verdünnungsstufen und Probenaliquote wurden stets gleichgehalten.

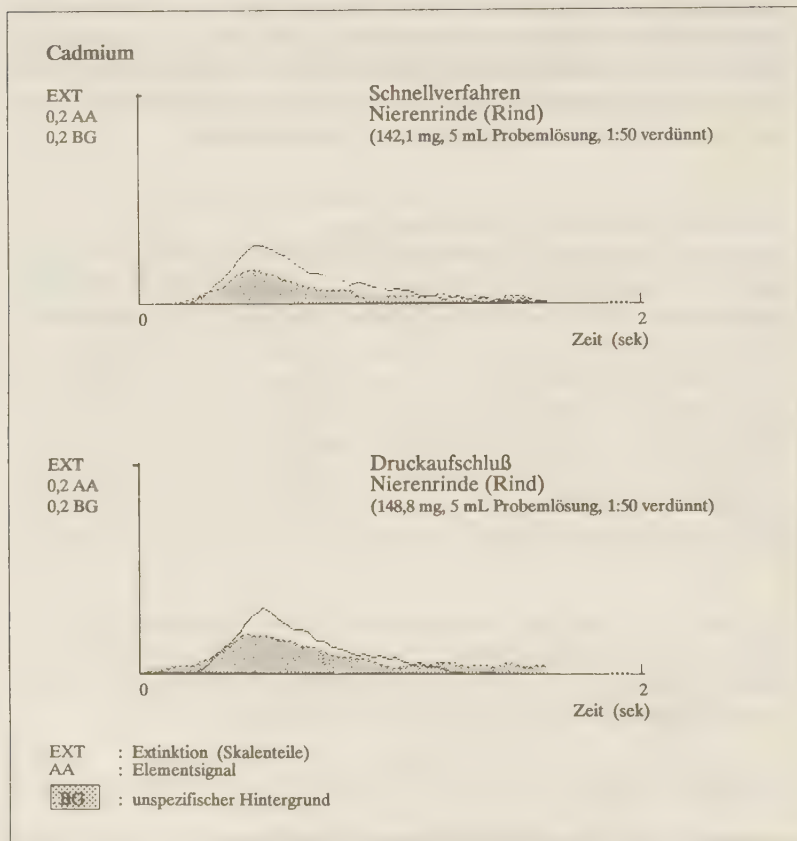


Abbildung 19. Vergleich zwischen Schnellverfahren und Druckaufschluß :
Aufzeichnung des Signalverlaufes bei der Cd-Bestimmung in der
Nierenrinde (Rind)

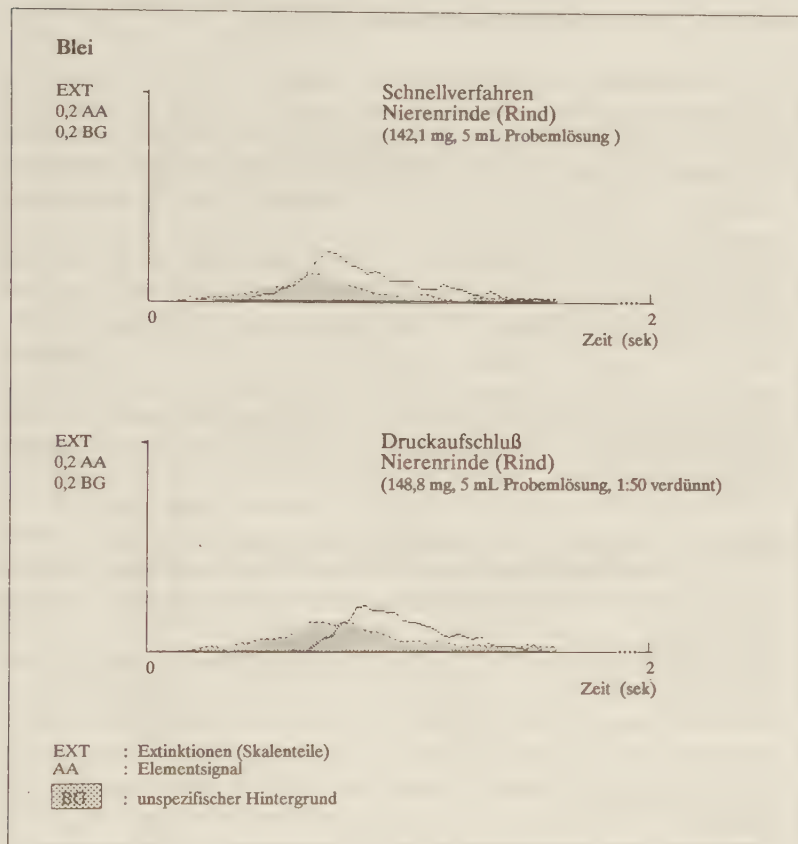


Abbildung 20. Vergleich zwischen Schnellverfahren und Druckaufschluß :
Aufzeichnung des Signalverlaufes bei der Pb-Bestimmung in der
Nierenrinde (Rind)

Der unspezifische Untergrund bei den Messungen der Schnellverfahren-Lösungen ist unerwartet klein. Er unterscheidet sich kaum vom Untergrund bei den Messungen der Druckaufschluß-Lösungen.

III.B.4.2.3.3 Analytische Richtigkeit des Schnellverfahrens

Die Matrixbeschaffenheit der Schnellverfahren-Lösungen verursacht keine Untergrundabsorptionen, die das Zeeman-Korrektursystem überfordern könnten (Abbildungen 19 und 20). In einem weiteren Schritt wird die elementspezifische Messung in Aliquoten von Probelösungen überprüft. Zu diesem Zweck wurden die Referenzmaterialien "Rinderleber" und "Schweineniere" mittels Schnellverfahren gelöst. Um Interferenzen weitmöglichst auszuschalten, wird die Anwendung des "STPF"-Konzeptes (WELZ, 1983) kombiniert mit Matrixmodifikation; die Signalauswertung erfolgt über Flächenintegration. Blei und Cadmium in den analytischen Proben wurde direkt gegen wäßrige Bezugslösungen gemessen. Die aus den Meßwerten errechneten Konzentrationen für die eingesetzten Referenzmaterialien sind in Tabelle 53 zusammengefaßt. Alle Werte, die für die verschiedenen Ansätze errechnet werden, liegen im Zertifikationsintervall. Die konstante Qualität des Schnellverfahrens kann durch Verwendung von zertifiziertem Referenzmaterial dokumentiert werden, das derselben Probenaufbereitung unterzogen wird wie Frischgewebeproben.

Tabelle 53. Analyse von mittels Schnellverfahren zur Cadmium- und Bleibestimmung vorbereiteten zertifizierten Referenzmaterialien

Zertifiziertes Referenzmaterial	Cd (mg/kg)	Pb
NBS 1577, "Bovine Liver"		
gefunden	0,310	0,408
	0,255	0,341
zertifiziert*	(0,27 ± 0,03)	(0,34 ± 0,08)
BCR 186, "Pig Kidney"		
gefunden	2,51	0,300
	2,70	0,283
zertifiziert**	(2,71 ± 0,3)	(0,306 ± 0,022)

* NBS, 1977

** BCR, 1986

IV DISKUSSION

Vornehmlich werden Möglichkeiten und Grenzen des entwickelten Vorschlages zur Effizienzsteigerung von Schadstoffüberwachungsaktivitäten diskutiert; dieses optimierte Konzept wird gegen bereits bekannte abgegrenzt.

Neben der analytischen Qualitätskontrolle, die eine solide Datenbasis dokumentiert, werden im einzelnen die Aspekte Validierung des Überwachungskonzeptes sowie seine Erweiterungsmöglichkeiten hinsichtlich Flächendeckung und Schadstoffgruppen beleuchtet.

Abgestimmt mit dem Ziel der Arbeit, ein Modell zu entwickeln, mit dem ein "regionaler Belastungskennwert" gegenüber einzelnen Schadstoffen je Monitoring-Einheit festgelegt werden kann, wurden die Proben entnommen und ausgewertet. Es galt also nicht, die Höhe durchschnittlicher Cadmium- und Bleibelastung von Schlachtrindern eines bestimmten Gebietes festzustellen. Somit entfällt auch die Grundlage, die analysierten Organbelastungen mit denen des gängigen Genre von Untersuchungen zu vergleichen, die auf diesem Gebiet durchgeführt werden: "status quo"- Beschreibung von Schadstoffbelastung. Im Rahmen dieser Arbeit dienen die Analysendaten nur als Beobachtungsmaterial für statistische Auswertung mit dem Ziel, für künftige Überwachungsprojekte eine Probennahme-Strategie zu erarbeiten. Weiter erschwert auch die Beschränkung auf die lyophilisierte Nierenrinde, die in dieser Studie erarbeiteten Analysendaten mit publizierten Meßwerten zu vergleichen: Konstanz der systematischen Fehlergröße kann bei unterschiedlicher Arbeitsmethode nicht postuliert werden.

Für die in Rinder-Canini festgestellten Bleikonzentrationen waren in der Literatur keine verwertbaren Meßergebnisse zu finden, somit entfallen Vergleichsmöglichkeiten.

Auf die Notwendigkeit von routinefreundlichen Schnellmethoden zur Kontrolle von Nahrungsmitteln aus als gefährdet eingestuften Gebieten (mit vergleichsweise hohem "regionalem Belastungskennwert") wird hingewiesen, das entwickelte Schnellverfahren zur Abschätzung von Cadmium- und Bleibelastungen in Schlachtkörpern wird diskutiert.

IV.1 Analytische Qualitätskontrolle - Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Spurenelement-Analysendaten

In Publikationen über Schwermetallgehalte in tierischen Geweben fehlen Kriterien zur Beurteilung der analytischen Qualität dieser Daten. Bemerkungen wie "zertifiziertes Referenzmaterial wurde zur Kontrolle mitanalysiert" oder "die Referenzwerte des zertifizierten Referenzmaterials wurden wiedergefunden" geben keine ausreichende Information über die mit einer analytischen Methode erreichte Langzeit-Reproduzierbarkeit der Richtigkeit.

Im Komplex "Analytik" (III.B) wird ausführlich dargestellt, wie analytische Qualitätskontrolle jeden Entwicklungsschritt begleiten kann.

Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich die Gelegenheit, am analytischen Richtigkeits-transfer von Schwermetallanalysen im Material "Fleisch" von Anfang an mitzuarbeiten. Das Community Bureau of Reference der Europäischen Gemeinschaften (BCR) wählte einige Laboratorien innerhalb der Mitgliedsländer aus und lud sie zur Zertifizierungskampagne der Referenzmaterialien "Bovine Muscle" (RM 184), "Bovine Liver" (RM 185) und "Pig Kidney" (RM 186) ein.

Die "Zertifizierungs-Philosophie" des BCR läßt sich folgendermaßen charakterisieren. Eine Gruppe von Laboratorien wird ausgewählt, die anerkanntermaßen für zu analysierende Elemente in bestimmten Untersuchungsmatrizes Erfahrung haben. Weiter wird darauf geachtet, daß die zu bestimmenden Elementgehalte in der Probe "Referenzmaterial" mit zuverlässigen, aber unterschiedlichen und auf unabhängigen physikalischen Prinzipien beruhenden Techniken bestimmt werden. Im Idealfall stimmt der von den einzelnen Teilnehmern erarbeitete Konzentrationswert für die zu analysierenden Elemente in diesen Proben gut überein; dann wird der Mittelwert der Analysenwerte der verschiedenen Bestimmungstechniken mit seinem Konfidenzintervall im Zertifikat festgeschrieben. Damit gelingt es, in diese zertifizierten Referenzmaterialien den zur Zeit erreichbaren Grad von Richtigkeitsinformation zu installieren und ihn mittels dieser Referenzmaterialien in die Analysenmethoden zu transferieren.

Die Teilnahme an der Zertifizierungskampagne wird im Rahmen dieser Arbeit als Komponente "Externe Qualitätskontrolle" verstanden, die das Konzept "Analytische Qualitätskontrolle" fordert. Der Anteil "Laborinterne analytische Qualitätskontrolle" wird durch die Dokumentation der Langzeit-Reproduzierbarkeit von Richtigkeit der Elementanalysen in zertifizierten Referenzmaterialien, die eine den Untersuchungsproben ähnliche Matrixzusammensetzung aufweisen, abgedeckt. Vergleichsmessungen mittels Bestimmungstechniken, die auf anderen unabhängigen physikalischen Prinzipien beruhen als die Routinemethode, sind ein weiteres Moment, das analytische Richtigkeit sichern hilft.

Um diesen angestrebten Qualitätsstandard auch für die Bleianalysen im Rinder-Zahn aufrecht zu erhalten, stellte es sich als unumgänglich heraus, selbst ein der Untersuchungsprobe matrixähnliches Referenzmaterial "Rinder-Zahn" herzustellen und, soweit analytisch nötig, Richtigkeit zu installieren (Anhang 5).

Es wird großer Wert darauf gelegt, eine sowohl auf die jeweils zu untersuchenden Schwermetalle als auch in den jeweiligen Matrices (Niere, Zahn) adaptierte analytische Methode zu entwickeln. Es ist vorhersehbar, daß sich - wenn überhaupt - die dezentrale Durchführung von Schadstoffüberwachung durchsetzen wird. Auf nationalem Gebiet entspricht sie der föderalistischen Struktur, für supranational ausgelegte Überwachung gilt Analoges.

Dabei ist es unumgänglich, neben gleichem Überwachungsansatz und gleicher Probenahme-strategie auch eine einheitliche Analysenmethode anzuwenden. Ein Teilziel der Arbeit war es, eine routinefreundliche und standardisierte Untersuchungsmethode zusammenzustellen, nach der zuverlässige Cadmium- und Bleidaten erarbeitet werden, die dann die Grundlage für sinnvolle Zusammenarbeit verschiedener Überwachungslaboratorien bietet.

Für die Laborproben Rinderniere und Rinderzahn wurden ausführlichst verschiedene Probenvorbereitungsverfahren und Varianten der Elementbestimmungstechnik "Atomabsorptionsspektrometrie" vergleichend untersucht. Die Breite, in der die einzelnen Arbeitsschritte untersucht wurden, ergibt sich aus den weitreichenden Folgen, die eine unzuverlässig arbeitende, aber als routineteuglich bezeichnete und applizierte Arbeitsvorschrift verursachen könnte. Da aber auch festgestellt werden mußte, daß noch nicht einmal Grundforderungen analytischer Qualitätskontrolle in diesen Bereich der Lebensmittelhygiene Eingang gefunden haben, gab es auch keine Basis, auf der aufgebaut werden konnte.

IV.2 "Schätzung der Schadstoff-Exposition landwirtschaftlicher Produktionsräume" - eine Alternative zur Durchführung von Schadstoffüberwachung in einzelnen Lebensmitteln

"Der Verbraucher hat im Lebensmittelverkehr ein Anrecht auf Schutz vor Gesundheitsschäden und -gefährdungen..." (SCHULZE et al., 1982). Darunter fällt auch der Schutz vor Schadstoffen, die gesundheitlich bedenklich sind. Bei Kontaminanten im Sinne von Umweltchemikalien bedeutet die Forderung nach Nulltoleranzen, die Problematik zu verkennen. Die anthropogene Umverteilung von toxischen Metallen hat ein solches Ausmaß angenommen, daß das ursprüngliche Verteilungsmuster dieser natürlich in der Erdkruste vorkommenden Elemente vollständig überdeckt wird; ubiquitäre Präsenz dieser Schadelemente und somit auch Vorhandensein in Lebensmitteln ist die Folge.

Besonders eindrucksvolle Beispiele sind hier die Schwermetalle Cadmium und Blei; analoge Situation findet sich bei bestimmten synthetisierten Stoffgruppen, deren Persistenz und deren in die Umwelt emittierte Menge sie zu Umweltchemikalien werden lassen.

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) empfiehlt u.a. auch für die Schwermetalle Cadmium und Blei eine maximale, wöchentlich duldbare Dosis. Für Cadmium werden 300-500 mg, für Blei 3 mg als Maximal-Dosen pro Woche empfohlen. Laut Studien der Zentralen Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien des Bundesgesundheitsamtes (ZEBS) liegen die von der Bevölkerung aufgenommenen Mengen dieser beiden Schadmetalle schon sehr nahe an der Grenze, deren Überschreitung als toxikologisch bedenklich gilt (HECHT, 1979). Eine Verringerung der Verbraucherexposition ist am sichersten dadurch zu erreichen, den Schadstoffgehalt in allen Lebensmitteln möglichst zu reduzieren.

Bezüglich der Schadstoffe, die schon zu umweltrelevanten Chemikalien geworden sind, kann der Verbraucher ohnehin nur noch vor überdurchschnittlichen Gehalten in den einzelnen Lebensmitteln geschützt werden. Vorgehensweisen wie Verschneiden von hochbelasteten mit durchschnittlich belasteten Lebensmitteln, um Produkte zu erhalten, die gültigen Höchstmengenverordnungen entsprechen, sind zu unterbinden. Der VO-Geber hat hier die Möglichkeit, zulässige Höchstmengen von Schadstoffen in Lebensmitteln an einen Durchschnittswert anzugleichen, der sich innerhalb einer Gruppe ergibt, die "erreichbar niedrig belastet" ist. Höchstmengen, deren Werte sich an Erhebungen orientieren, die überdurchschnittlich hoch sind, sollten ausgeschlossen werden. Diese Situation rechtfertigt die Entwicklung eines Konzeptes zur Überwachung von Schadstoffgehalten in Lebensmitteln.

Wenn auch die Konzentrationen potentiell toxischer Schwermetalle in Muskelfleisch und Milch im Vergleich zu parenchymatösen Organen oder pflanzlichen Lebensmitteln gering erscheinen, so rechtfertigt allein die hohe Verzehrsmenge, diese Grundnahrungsmittel in die Überwachung einzubeziehen.

Das entwickelte Konzept "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" versucht in einem Zwei-Stufen-Aufbau dem Ziel effizienten Verbraucherschutzes gerecht zu werden. Die Schadstoffuntersuchung im einzelnen Lebensmittel ist unwirtschaftlich. Deswegen wird seine Belastung aus der Belastung des Produktionsraumes abgeleitet.

In der ersten Stufe wird ein Kriterium erarbeitet, das die Schadstoffexposition landwirtschaftlicher Produktionsräume definierter Größe beschreibt. Der Vergleich dieser Belastungskennziffern gibt Aufschluß über den lokalen Belastungsgrad, der als "vorgegebenes" Niveau hingenommen werden muß und von dem sich Spitzenbelastungen abheben.

Derartige Information fehlt bisher; diese Lücke schließen zu helfen, ist ein Ziel vorliegender Arbeit und nur mit einer Neukonzeption und nicht durch die bisherige Monitoringansätze zu erreichen.

Der entwickelte Lösungsansatz soll Basisinformationen liefern, daraus wird ein Abbild der räumlichen Belastungen erstellt, das erlaubt, unterschiedliche Belastungssituationen zu erkennen. So wird einmal die Grundlage geschaffen zur Feststellung vorhandener "Niedrig-Belastungsniveaus" in bestimmten Lebensmitteln. Zum anderen können in Hochbelastungsgebieten unmittelbar Maßnahmen zu direktem Verbraucherschutz und langfristig zur Belastungsreduzierung eingeleitet werden.

In einem zweiten Schritt wird die Information über Schadstoffbelastung genutzt, gezielt Untersuchungen an solchen Lebensmitteln durchzuführen, die in einer als höher belastet identifizierten Monitoring-Einheit produziert wurden.

Dazu bedarf es schneller und zuverlässiger Analysenmethoden, um rechtzeitig - aufgrund von Analysendaten und nicht mehr nur von Risikoschätzungen - verhindern zu können, daß überdurchschnittlich belastete Lebensmittel in den Verkehr gebracht werden. Für den Bereich der Fleischhygiene wird die Entwicklung einer Analysenmethode gezeigt, die an die besonderen Bedingungen von Schlachthöfen angepaßt ist und nahezu "simultan" zum Schlachtband zuverlässige Daten über Cadmium- und Bleibelastungen liefert.

Eine weitere wichtige Komponente des Ansatzes ist die Langzeitverfolgung von regionaler Belastung. Bei ständig sich verändernder Schadstoffemission erlauben erst Beobachtungsreihen Trendänderungen zu erkennen. Daran kann die Notwendigkeit für den Erlaß rechtlicher Schutznormen und die Effektivität bereits erlassener abgelesen werden.

In dieser Arbeit wird parallel zur Konzeptentwicklung auch das Instrumentarium vorbereitet, das zur Umsetzung des Lösungsvorschlags benötigt wird. Es setzt sich aus den Komplexen Analytik, Probennahme-Strategie sowie Datenverarbeitung und -interpretation zusammen. Zwangsläufig sind die gefundenen Lösungen abhängig von den zu untersuchenden Schadstoffen, stoffunabhängige Analogieschlüsse sind aber möglich.

Wenn auch Speichergewebe von Rindern zur Bereitstellung der Information genutzt werden, so bleibt sie nicht auf die Produkte Rindfleisch und Kuhmilch eingeschränkt, sie kann auch für alle anderen im jeweiligen landwirtschaftlichen Raum produzierten Grundnahrungsmittel genutzt werden. Der Ansatz, den Belastungsgrad von Lebensmitteln aus der Belastung ihrer Produktionsstätte abzuleiten, ist für Fleisch und Milch sofort plausibel: Ein höherer Belastungskennwert einer Monitoring-Einheit ergibt sich aus höheren Schadstoffbelastungen der entsprechenden Speichergewebe von Rindern.

Mit dem Grünfütter (oder daraus hergestellten Futtermitteln) nehmen die Rinder anteilmäßig Schadstoffmengen auf, denen die Futteranbauflächen dieser Monitoring-Einheit ausgesetzt sind. So bestimmt beispielsweise der Grad lokaler Cadmium- und Bleiexposition den Kontaminationsgrad des Grünfütters. Die mit dem Futter aufgenommenen Schwermetalle werden teilweise resorbiert, erhöhen also die Exposition aller Körpergewebe.

Zusammenhänge zwischen Schwermetallexposition und Muskelkonzentrationen scheinen gerade wegen der beschriebenen großen Schwankungsbreite wahrscheinlich, es werden Cadmiumkonzentrationen von 0,00003 bis 0,22 und Bleikonzentrationen von 0,00025 mg/kg Frischgewicht angegeben (ZEBS, 1984). Diese Belastungsschwankungen können m.E. nicht allein auf fehlerhafte Analytik oder Sekundärkontaminationen bei der Verarbeitung zurückgeführt werden, vielmehr scheint darin unterschiedlicher Belastungsgrad der Produktionsstätten Ausdruck zu finden. Für Milch ist die Abhängigkeit der Belastungsunterschiede vom Expositionsgrad des Produktionsraumes belegt (MIRNA, 1972 ; HOLM, 1982).

Regionale Belastungskennwerte werden anhand der Cadmiumkonzentrationen der Nierenrinde einer Zufallsauswahl aus der geeigneten Schicht "Schlachtkühe" erarbeitet, weil diese Cadmium über lange Zeit akkumuliert. Versuchsweise wird ebenfalls von in diesem Gewebe bestimmten Bleikonzentrationen ein regionaler Blei-Belastungskennwert abgeleitet, da die in Tabelle 6 zusammengestellten Arbeiten zeigen, daß nach gezielter Bleiexposition die in Nieren bestimmten Bleikonzentrationen sogar diejenigen des Knochengewebes übersteigen, das als eigentlicher Bleispeicher gilt. Obwohl mit "Langzeit-Speicher"-Geweben gearbeitet wird, sind auch Belastungsschätzungen für Tierkörperanteile möglich, die diese Eigenschaft weniger ausgeprägt oder überhaupt nicht aufweisen.

IV.3 Abgrenzung des eigenen Konzeptes "Kombiniertes Schadstoffmonitoring" von anderen Monitoring-Modellen

Zwar wurden Erfahrungen aus bisherigen Pilotprojekten zur Erprobung von Konzepten zum Schadstoff-Monitoring in Lebensmitteln übernommen, Einfügen neuer Komponenten sollte aber den eigenen Überwachungsansatz bezüglich Effizienz optimieren. Die Charakteristika der ersten Stufe des "Kombinierten Schadstoffmonitorings" werden vergleichend zu den bisherigen Monitoringansätzen dargestellt (Tabelle 57).

Tabelle 54 . Konzeptvergleich

MONITORINGANSATZ			
Ansatz-Merkmal	Verbraucherorientiertes Monitoring	Ursachenorientiertes Monitoring	EIGENER MODELLVORSCHLAG
Überwachte Fläche	unkritisch definiert	z.B. Gemeindegrenzen	Konstruktion vergleichbarer Raumeinheiten : ME (III.A u. III.B.2.1.1)
Varianz	unbeachtet	unbeachtet	beeinflusst den Stichprobenumfang
Stichprobenumfang	a priori unbestimmt oder Prozentsatz	a priori unbestimmt oder Probendichte (x/km^2)	abhängig von den Parametern σ, α, β (III.A)
Probennahme-strategie	----- Schlachtrinder -----		Schlachtkühe
a) Wahlkriterium	----- Zufallsprinzip am Schlachthof -----		
b) Einschränkung	bestimmter Schlachthof	Nutzungsrichtung	Definition der geeigneten Schicht innerhalb der Grundgesamtheit /ME
c) Sicherung von Identität und Standort	—	—	Maßnahmenkatalog (III.B.2.3 - 2.4)
Aussage	Durchschnittsbelastung eines Lebensmittels	Durchschnittsbelastung eines Lebensmittels und/oder ME	Regionaler Belastungsgrad: Schätzung d. Belastungsrisikos für in der ME produzierte Lebensmittel (III.A)
Matrixadäquate Probenaufbereitung	--	--	+ (III.B.1)
Analytische Qualitätskontrolle	-- --	-- --	+ (III.B.1, III.B.2.1.2.2.3.2)
Auswertung	arithmetisches Mittel	Deskription mittels thematischer Karten	Teststatistik: Zwei-Stichprobenfall (III.A)

ME : Monitoring-Einheit

Das Arbeitskonzept basiert auf dem Vergleich von Gebietsbelastungen, dazu muß das Überwachungsgebiet in gleichgroße Monitoring-Einheiten unterteilt werden, deren Belastungskennwerte verglichen werden. Diese Maßnahme soll einer eventuellen Störgröße "unterschiedliche Flächen" vorbeugen.

Bei der Festlegung der Monitoring-Einheiten werden u.a. geologische, bodenchemische, orographische und klimatologische Aspekte berücksichtigt, bei der Überwachung der Lebensmittelkontamination mit Elementen (z.B. Schwermetallen) ist auch die geogene Bodenbelastung zu beachten, um Monitoring-Einheiten so zu definieren, daß innerhalb gleichförmige Belastungseinwirkung vorausgesetzt werden kann.

Der Belastungsunterschied zwischen den einzelnen Planquadraten soll mit quantifizierbarer Sicherheit erkannt und mit dem möglichen Minimum an Stichproben erreicht werden. Die Applikation statistischer Testtechnik unterstützt dieses Vorgehen. Um Belastungskennwerte zu erarbeiten, die die Exposition der einzelnen Monitoring-Einheiten treffend beschreiben, muß der Stichprobenumfang in Abhängigkeit von der zu erwartenden Varianz der Belastungswerte festgelegt werden.

Im eigenen Konzept wird die Unsicherheit der Aussage, ob ein Belastungsunterschied vorliegt, a priori festgelegt. Für Ziele des Verbraucherschutzes wird eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % (Fehler 1. Art) akzeptiert. Weiter wird davon ausgegangen, daß β -Werte von geringerem Interesse sind, da sich aus falsch-negativen Ergebnissen kein Handlungsbedarf für den Gesetzgeber ableitet. Da Verbraucherschutz sich an Praktikabilitäts-Aspekten orientieren muß, wird davon abgesehen, den Fehler 2. Art - d.h. bestehende Belastungsunterschiede zwischen Monitoring-Einheiten nicht zu erkennen - beispielsweise durch Erhöhung der Stichprobenzahl zu minimieren. Es wird von dem pragmatischen Ansatz ausgegangen, daß der Verbraucherschutz, der unter den vorgegebenen Bedingungen realisiert werden kann, schon einen Fortschritt darstellt.

Die Analyse des Einflusses einzeltierspezifischer Merkmale auf die Varianz der Cadmium- und Bleibelastungsdaten ließ deren Störpotential erkennen. Es wurde gezeigt, daß künftige Berücksichtigung einiger dieser Merkmale durch eine entsprechend angepasste Probennahme-Strategie eine Reduzierung der Varianz der zu erhebenden Belastungswerte erwarten läßt.

Dadurch kann der Probenumfang ohne Verlust an Aussageschärfe verkleinert werden. Diesem Teil der Untersuchung wurde breiter Raum zugestanden, da er helfen sollte zu klären, ob mit biologischen Matrices als Belastungsindikatoren effizient gearbeitet werden, d.h. dafür ausreichende Varianzreduzierung erreicht werden kann. Diese Fragestellung wurde bisher in der Literatur nicht bearbeitet, obwohl es vom Ergebnis solcher Untersuchungen mit abhängt, ob der Einsatz des Rindes als Überwachungsinstrument weiterhin als sinnvoll angesehen werden kann.

Der Einsatz des Rindes als Schadstoffintegrator bietet folgenden Vorteil: Aus den Schadstoffkonzentrationen von Akkumulatorgeweben wird der Expositionsgrad des Grundfutters und somit auch der Umwelt des Tiers abgeleitet, der Analogieschluß auf eine Belastung von Fleisch und Milch wird innerhalb desselben Systems vollzogen.

Trotz dieses interpretatorischen Vorteiles, kann aber gerade die Tatsache, daß mit biologischen Matrices gearbeitet wird, die Realisierbarkeit des Projektes in Frage stellen. Bekanntlich sind Schadstoffmessungen in biologischen Matrices durch relativ große Streuungen gekennzeichnet, die ihrerseits den für objektivierbare Aussagen nötigen Stichprobenumfang stark ansteigen lassen.

Die Untersuchungen zeigen, daß erst eine Einschränkung der zufallsgesteuerten Probennahme innerhalb der Schicht der Kühe ≤ 6 Jahre eine deutliche Verkleinerung der Varianz der Cadmiumbelastungsdaten erwarten läßt, der Varianzkoeffizient sinkt von 73 bzw. 63 auf 46 % ab. Unter dieser Einschränkung können 17 Tiere das Schadstoff-Integrationssystem für eine Monitoring-Einheit bilden. Die mittlere Cadmiumkonzentration ihrer lyophilisierten Nierenrinden ergibt den Belastungskennwert dieser Überwachungs-Einheit. Somit werden Unterschiede regionaler Belastung ab 1,6 mg/kg im Test erkannt.

Wenn in der Überwachungspraxis diese Trennschärfe ausreicht und mindestens 17 Stichproben je Einheit erreicht werden können, dann vereinfacht sich der Aufwand zur Probendokumentation stark. Neben Geschlecht und Rasse, die aufgrund der Merkmalsausprägung sofort festgestellt werden können, muß nur noch das Alter des jeweiligen Tieres beachtet werden. Hierzu reicht die Genauigkeit einer Altersbestimmung anhand des Tier-Gebisses.

Die Berücksichtigung des Merkmals "Durchschnittliche Jahres-Milchleistung" (MIKG) ermöglicht weitere Reduzierung der Varianz der Cadmiumkonzentrationen und folglich des Stichprobenumfanges. Die Erhebung dieser Größe verursacht erheblichen Dokumentationsaufwand, weil sie nicht mehr am Schlachthof erhoben werden kann. Die Praxis wird zeigen, welchem Vorgehen der Vorzug zu geben ist.

Die Analysen von Faktoren, die die Schwermetallspeicherung beeinflussen, haben weitere Hinweise ergeben, daß die Altersabhängigkeit der Cadmiumkonzentration in Rindernieren nicht linear verläuft. Um den Zeitpunkt 6 Jahre deutet sich ein Systembruch an. Dieses Ergebnis läßt bezweifeln, daß den bisher üblichen Regressionsanalysen von Altersklassen und deren durchschnittlichen Nieren-Cadmiumkonzentrationen ein problemadäquates Modell zugrunde liegt.

Weder Alter noch die anderen untersuchten Faktoren zeigen einen Einfluß auf die Varianz der Bleikonzentration der Nierenrinde. Für die Beobachtungen des Datenkörpers, des reduzierten Datenkörpers und der Gruppe "Kühe ≤ 6 Jahre" zeigen nahezu unveränderte Varianzen. Die Varianzkoeffizienten schwanken zwischen 26 und 31%, eine deutliche Altersabhängigkeit wird nicht entdeckt. Dies deutet eine wenig ausgeprägte Speicherfähigkeit des Gewebes für Blei an. Ob dies eine Verwendung als Indikatorgewebe regionaler Bleibelastungen ausschließt, muß in weiteren Studien geprüft werden. Es ist vorstellbar, daß Rindengewebe den momentanen Expositionsgrad reflektiert, aber keine Information über eine Langzeit-Exposition liefert.

IV.4 Validierung des entwickelten Konzeptes

Die vorgeschlagene Probennahme-Strategie wird aus Ergebnissen abgeleitet, die mittels Untersuchungsmaterials erhalten werden, das unter streng definierten Rahmenbedingungen gewonnen wurde. Die Ergebnisse sind an diese Rahmenbedingungen gebunden. In einem weiteren Schritt sind die vorgeschlagene Probennahmestrategie und insbesondere der Mindest-Stichprobenumfang, unter veränderten Bedingungen zu validieren. Probeweise können Untersuchungseinheiten in Gebieten gewählt werden, deren Expositionssituationen für Cadmium und Blei bekannt sind; dadurch kann versucht werden, eine vorangegangene amtliche Ausweisung von unbelasteten und belasteten Gebieten nachzuvollziehen. In dieser Stufe der Systemvalidierung sollten noch möglichst viele Parameter konstant gehalten werden (z.B. Rasse und Fütterung).

Wenn das vorgeschlagene Überwachungssystem regional unterschiedliche Cadmium- und Bleibelastungen identifiziert, dann ist in einer zweiten Stufe die Bedeutung der erhöhten Belastung von Speichergeweben für das Belastungsrisiko von Skelettmuskulatur, Leber und Milch zu eruieren.

Ferner ist zu entscheiden, ob Zahn oder Nierenrinde als Bleiindikator für die angestrebten Aussagen bessere Eignung zeigt. Für den Rinderzahn wird enge Altersabhängigkeit der Bleikonzentrationen nachgewiesen ($r = 0,8$), für Nierenrindengewebe nur eine schwache ($r = 0,2$). Endgültige Abklärung ist nur von Bleianalysen einer ausreichend großen Anzahl von Zahnproben zu erwarten.

Anhand weiterer Probenkollektive bleibt zu klären, ob sich die festgestellte Tendenz zu geringerer Cadmium-Belastung der Nierenrinde bei höherer Milchleistung (durchschnittliche Jahresleistung) erhärtet (III.B.2.3.6). Es wäre überstürzt, wollte man aufgrund des jetzt vorliegenden Datenmaterials schon milchhygienische Aspekte diskutieren.

IV.5 Erweiterung des Überwachungssystems

IV.5.1 Erweiterung des zu überwachenden Raumes

In Anbetracht der nationale Grenzen überschreitenden Schadstoffströme und der ab 1992 aufgehobenen Handelsschranken innerhalb der Europäischen Gemeinschaften ist schon in der Konzeptionsphase eine räumliche Ausdehnung des Überwachungssystems eingeplant worden. Diesem Aspekt wurde durch Suche nach Standardisierungs-Möglichkeiten praxisgerechter Analysenverfahren und einer Probennahme-Strategie Rechnung getragen.

Eine Ausdehnung des Überwachungssystems impliziert möglicherweise andere Abhängigkeiten (bezüglich Rasse usw.), u.U. sogar noch unbekannter Art.

Für das Monitoring wurde flächengebundene Haltung von Milchkühen vorausgesetzt, bei der ein Großteil der Milchproduktion über Grünfutter - frisch oder konserviert - abgedeckt wird. Eine Ausdehnung des Systems in andere Gebiete Deutschlands kann eine Veränderung der Haltungsbedingungen bedeuten; während den hier untersuchten Tieren maximal 2 kg/d fremdes Kraftfutter angeboten wurden, beträgt die Fremdzufütterung bei Milchkühen in Norddeutschland meist ein Vielfaches. Dort kann der Fall eintreten, daß von Milchkühen auf Mastrinder ausgewichen werden muß, die vorwiegend dem regionalen Boden entstammendes Kraftfutter bekommen; z.T. ist die regionale Milchtierhaltung allerdings a priori zu gering. Die erarbeiteten Systemparameter können also nicht ohne weiteres auf neue Bedingungen übertragen werden.

Die Ergebnisse der vergleichenden Bleianalysen in Rinderzähnen zweier Populationen werden als Hinweis gedeutet, daß das vorgeschlagene System prinzipiell unterschiedliche Expositionen erkennen läßt. Ebenfalls wird daraus ein Hinweis auf den maximal zu erwartenden Blei-Konzentrationsunterschied abgeleitet. Die Kontraste zwischen einer Region im wenig industrialisierten Argentinien und dem ausgewählten landwirtschaftlich genutzten Voralpengebiet im relativ stark industrialisierten Bayern sind extrem.

IV.5.2 Erweiterung des zu überwachenden Schadstoffspektrums

In dieser Arbeit wurden von der Gruppe möglicher Schadstoffe Cadmium und Blei untersucht, weil sie zu der als primär toxisch eingeschätzten Gruppe der Schwermetalle und noch immer zu den wesentlichsten Kontaminanten zählen.

Cadmium und Blei verhalten sich bezüglich Umweltmobilität gegensätzlich. Die hohe Löslichkeit der Cadmiumverbindungen bedingt die extreme Mobilität dieses Elements und seine leichtes Eindringen in allen Umweltbereiche, also auch in Lebensmittel.

Blei dagegen geht in der Umwelt leicht schwerlösliche Verbindungen ein und bleibt deshalb hauptsächlich lokal fixiert. Seine weite Verbreitung wird überwiegend durch die Kraftfahrzeuge verursacht.

Die Forderung nach Repräsentativität, die eine charakteristische Komponente des vorgeschlagenen Überwachungskonzeptes darstellt, zwingt u.a. zur Beachtung der Varianz der Belastungswerte. Eine vorbehaltlose Erweiterung des zu überwachenden Schadstoffspektrums verbietet sich daher. Nur in Monitoringansätzen zur Bestimmung der Durchschnittsbelastung von Lebensmittelstichproben kann diese Systemerweiterung durch einfache Ausdehnung der Analytik auf andere Schadstoffgruppen erreicht werden, wie das im FORSCHNER-Ansatz vorgeschlagen wird. Bei derartigem Vorgehen kann dann aber die Repräsentativität der Stichprobe nicht überprüft werden.

Unter anderem bedingt diese schadstoffspezifische "Mobilität" in Umwelt und Organismus für jeden neu in das Überwachungsprogramm aufzunehmenden Schadstoff eine Überprüfung der Systemkomponenten. Neben analytischer Problematik muß verifiziert werden, ob der fixierte Mindest-Stichprobenumfang mit der Varianz der Meßwerte des neuen Schadstoffs kompatibel ist.

Die Resultate der Störgrößensexploration bezüglich der Speicherung von Cadmium und Blei in der Nierenrinde deuten an, daß die Ausprägungen diesbezüglicher Einflußfaktoren schadstoffspezifisch sind.

IV.6 Schnellmethode

Die systematische Schadstoffüberwachung landwirtschaftlicher Produktionsräume mit Rinderhaltung liefert Informationen zur gezielten Einleitung von Verdachtsuntersuchungen am Schlachthof. Belastungsunterschiede, die durch die Monitoringaktivität festgestellt werden, sollen kartographisch dokumentiert werden. Am Schlachthof werden Proben von den Tieren entnommen, die aus als "erhöht-belastet" klassifizierten Gebieten stammen.

Die schadstoffspezifischen Speichergewebe werden untersucht; wenn der Schadstoffgehalt kritische Konzentrationswerte überschreitet, wird der Schlachtkörper zurückgehalten und weiter, besonders die wertbestimmenden Muskelpartien, untersucht. Für die Verdachtsuntersuchung am Schlachthof ist allerdings eine schnelle Analysenmethode

Voraussetzung, die ausreichend zuverlässige Daten liefert. Dazu wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Lösungsvorschlag erarbeitet. Solange Belastungsinformationen über die Herkunftsgebiete von Schlachttieren fehlen, könnte diese Methode vorerst zur stichprobenweisen Kontrolle der Einhaltung der im FIHG festgelegten Höchstmengen von Cadmium und Blei in Schlachtprodukten herangezogen werden. Das entwickelte Schnellverfahren kombiniert kurze Analysendauer, wie bisher nur mit der Feststofftechnik erreichbar, mit der Möglichkeit größere Probenmassen zur Analyse einzusetzen, was bisher zeitintensiven Probenaufschluß erforderte. Mit steigender Masse des Probenaliquots wird der Einfluß von Fehlerquellen, wie sie bei den Vorbereitungen von stark wasserhaltigen, frischen Gewebeproben unvermeidlich sind (Verdunstung beim Wiegen, Gewebesafverluste bei Anfertigung kleinerer Probenstückchen), minimiert. Das Auflösen größerer Probenaliquote verringert gleichzeitig den Einfluß heterogener Analytverteilung auf das Resultat.

Die Ergebnisse der Cadmium- und Bleibestimmungen in Aliquoten von nach Vorgaben des Schnellverfahrens gelöstem zertifiziertem Referenzmaterial ließen keinen Einfluß möglicher Fehler erkennen. Diese Überprüfung der analytischen Richtigkeit des Schnellverfahrens zeigt auch, daß der Aspekt analytischer Qualitätssicherung trotz schneller, den Anforderungen eines Schlachtbetriebes angepaßter Analysenmethode nicht vernachlässigt werden muß. Zertifiziertes Referenzmaterial kann begleitend zu den Überwachungsproben aufgelöst, analysiert und so die Zuverlässigkeit der Analyseergebnisse "parallel zum Schlachtband" dokumentiert werden.

Das vorgestellte Schnellverfahren gestaltet die Cadmium- und Bleibestimmung in tierischem Gewebe weniger aufwendig, so daß auch der Einsatz eines mobilen Analysenlabors möglich ist. Dies verspricht durch verbesserte Geräteausnutzung Verbilligung der Überwachungskosten, ein Aspekt vor allem für Schlachthöfe, an denen nur an einzelnen Wochentagen geschlachtet wird.

Die bisher gesammelten Erfahrungen mit dieser vereinfachten Vorbereitung von tierischen Gewebeproben für die Cadmium- und Bleibestimmungen lassen auch eine erfolgreiche Anwendung auf ein breiteres Spektrum von Lebensmitteln erwarten.

V AUSBLICK

Die Feststoff-Zeeman-Atomabsorptionsspektrometrie, die zur Cadmium- und Bleibestimmung im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden ist, läßt sich zu einem potenten Quecksilberanalysator umrüsten. Grundsätzlich kann Quecksilber ohne Probenvorbereitungsmaßnahmen im Sinne von Mineralisation, die sowohl Zeitaufwand wie auch Gefahr der Beeinflussung des ursprünglichen Analytgehalts bedeuten, direkt bestimmt werden.

Bis 100 mg Untersuchungsprobe können in das Doppelkammersystem des auf 1000 °C aufgeheizten Ofens eingebracht werden. Diese deutliche Steigerung des Fassungsvermögens des Probenträgers minimiert den relativen Fehler, der durch Verdunstung beim Wiegen von Frischgewebeproben entsteht, so zeichnet sich hier die Möglichkeit zur direkten Quecksilberbestimmung auch in Frischgeweben ab. In Tabelle 55 werden die Quecksilber-Konzentrationswerte aus ersten orientierenden Analysen, die in zertifizierten Referenzmaterialien unter Verwendung des SS-ZAAS in der Variante "Quecksilberanalysator" durchgeführt werden, den zertifizierten Konzentrationswerten gegenübergestellt.

Die gute Übereinstimmung, die in den Matrices Leber und Niere festzustellen ist, berechtigt zur Annahme, daß das Monitoringkonzept "Kombinierte Schadstoffüberwachung" auf Quecksilber als weiteres Element ausgeweitet werden kann. Damit würde dann die Trias der als "a priori toxisch" (NÜRNBERG, 1978) eingestuftes Schwermetalle erfaßt werden. Die Auswahl von geeignetem Indikatorgewebe und Ergebnisse einer Störgrößenexploration hinsichtlich der Varianzquellen der Quecksilbermeßwerte müßten in die Probennahmen-Strategie eingehen.

Tabelle 55 . Hg-Analysen in den zertifizierten Referenzmaterialien " Bovine Liver" (BCR,185) und "Pig Kidney" (BCR,186)

Zertifiziertes Referenzmaterial	Hg-Konzentrationen (mg/kg)			
	gefunden		zertifiziert	
	$\bar{x}^*$	s	$\bar{x}^*$	s
BCR 185	0.047	0.009	0.044	0.003
BCR 186	1.93	0.08	1.97	0.04

* n=3

VI ZUSAMMENFASSUNG

"Kombiniertes Schadstoffmonitoring" - Beiträge zu mehr Effizienz beim Schutz des Verbrauchers vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln

"Kombiniertes Schadstoffmonitoring" beschreibt ein zweistufiges Modell zu mehr Effizienz beim Schutz des Verbrauchers vor Umweltchemikalien in Lebensmitteln:

1. Stufe: Für landwirtschaftliche Produktionsräume von Lebensmitteln werden Kennwerte für spezifische Schadstoffbelastungen erarbeitet. Eine Auswahl von dort gehaltenen Rindern bildet das Überwachungsinstrument "Schadstoff-Integrationssystem". Überdurchschnittlich belastete Räume werden durch Vergleich identifiziert.

2. Stufe: Bereits vorhandene Überwachungskapazitäten werden auf diejenigen Lebensmittel konzentriert, die in besonders belasteten Gebieten produziert wurden.

Für den Bereich "Fleischhygiene" wurde ein Schnellverfahren entwickelt, das die Abschätzung der Schlachtkörperbelastung mit Cadmium oder Blei innerhalb von 5-8 Minuten erlaubt. Damit hat die amtliche Fleischuntersuchung die Möglichkeit, die Informationen aus der vorangegangenen regionalen Schadstoffüberwachung auch sofort in Verbraucherschutzmaßnahmen zu überführen.

Für Probleme, die bei der Durchführung eines "Kombinierten Schadstoffmonitorings" auftreten, werden Lösungswege angeboten. Dieser Teil der Studie wurde beispielhaft für die Schadstoffe Cadmium und Blei durchgeführt. Dabei wurde stets versucht, die Varianz der Belastungsmessungen pro Überwachungs-Einheit zu minimieren: ein Weg zur Verringerung der zu repräsentativer Aussage nötigen Mindestanzahl von Stichproben.

Für die Durchführung der chemischen Analytik wurden Standardisierungsmöglichkeiten sowie ein System routinemäßiger Qualitätskontrolle der Analysendaten entwickelt. Mittels "Explorativer Datenanalyse" wurden in einem Kollektiv von 83 Milchkühen die Störpotentiale einzeltierspezifischer Merkmale abgeschätzt. Aus diesen Ergebnissen wurde eine Probennahme-Strategie abgeleitet, die Störfaktoren soweit steuern hilft, daß durch den Einsatz der regionalen Schadstoff-Integrationssysteme "Rinder" eine effizientere Überwachung möglich wird.

Die Eignung des Rinderzahns als Indikator regionaler Bleibelastung wurde durch die Untersuchungen in zwei sicher unterschiedlich bleiexponierten Probenkollektiven (oberbayerische Milchkühe, argentinische Milchkühe) nachgewiesen.

VII SUMMARY

COMBINED CHEMICAL CONTAMINANT MONITORING - contributions to a more efficient consumer protection from chemical contaminants in food

The "Combined Chemical Contaminant Monitoring" represents a two-step model, which provides for more efficient consumer protection from chemical contaminants in food:

1. The degree of contamination in a rural area will be described by an estimated value. Cattle grazing in this area compose the monitoring-tool "chemical contaminant integration system". Areas, which are contaminated above average, will be identified by comparison.
2. A higher contamination risk may be attributed to food produced in heavier polluted areas. Surveillance capacities will be concentrated on food products from these areas. An example is presented, how informations obtained by the proposed model could be used in providing for criteria of meat hygiene: A slaughter-house-adapted analytical method has been developed, which determines concentrations of cadmium and lead in animal tissue lead within 5-8 minutes, a time span which has been consistently reduced.

Guidelines for the performance of "Combined Chemical Contaminant Monitoring" are proposed. This part of the study is limited on cadmium and lead as representatives of chemical contaminants. Minimizing the variance of contamination measurements within the "monitoring-units" has always been an objective, which allows for one possible way to reduce the number of samples, necessary for representative data. Methods of standardization of the analytical method and a routine-adapted system of quality control of the analytical data have been developed.

The technique "Exploratory Data Analysis" has been applied to a group of 83 dairy cows in order to estimate covariates specific to these animals. From this information a sampling strategy has been established for the efficient monitoring of chemical contaminants based upon the integration system "dairy cows of a monitoring unit".

Studies performed on two groups of dairy cows from different lead-exposed areas (Upper Bavaria, FRG, and the Province of Buenos Aires, Argentina) demonstrate, that bovine caninus does indeed reflect the local degree of lead exposure.

VIII LITERATURVERZEICHNIS

Agthe, O. und H. Dickel (1980):
Über den Blei- und Cadmium-Gehalt in Rindernieren in Abhängigkeit
von zwei verschiedenen Standorten sowie vom Lebensalter.
Arch. Lebensmittelhyg. 31, 153

Alexander, F.W. und H.T. Delves (1981):
Blood lead levels during pregnancy.
Int. Arch. Occup. Environ. Health 48, 35

Altmann, H.-J. (1978):
Toxikologische Bedeutung der Metallothioneine.
Bundesgesundhbl. 21, 317

Altshuller, L.F., D.B. Halak, B.H. Landing und R.A. Kehoe (1962)
Deciduous teeth as an index of body burden of lead.
J. Pediatrics 60, 224

Andersen, A. und A. Engberg (1975):
Cadmium, bly, kobber og zink i oksenyrrer fra Jylland.
Statens Levnsmiddleinstitut, Afdelingen for pesticider og
forureninger, Soborg/DK

Attmannspacher, W. und G.A. Schultz (1981):
Möglichkeiten und potentieller Nutzen eines bundesdeutschen
Niederschlagsradar-Verbundsystems.
Wasserwirtschaft 71, 1

Aub, J.C. (1954):
Bone metabolism studied by radioactive lead and radium.
Indian J. Child. Health 3, 602

Baker, E.L., D.S. Folland, T.A. Taylor, M. Frank, W. Peterson,
G. Lovejoy, D. Cox, J. Housworth und P.J. Landrigan (1977):
Lead poisoning in children of lead workers; home contamination
with industrial dust.
New England J. Med. 296, 260

Barltrop, D. (1974):
Children and lead.
Am. J. Dis. Child. 127, 165

Barltrop, D. und A. Smith (1972):
Lead binding to human haemoglobin.
Experientia 28, 76

Barltrop, D. und H.E. Khoon (1975):
The influence of nutritional factors on lead absorption.
Postgr. Med. J. 51, 795

- Barltrop, D. und F. Meek (1979):
Effect of particle size on lead absorption from the gut.
Arch. Environ. Health **34**, 280
- Barry, P.S.I. (1975):
A comparison of concentrations of lead in human tissues.
Br. J. Ind. Med. **32**, 119
- Barton, J.C., M.E. Conrad und L. Harrison (1978):
Effects of iron on the absorption and retention of lead.
J. Lab. Clin. Med. **92**, 536
- Berrow, M.L. und J.C. Burridge (1984):
Aufnahme, Verteilung und Wirkung bei Pflanzen.
In: Merian, E.: *Metalle in der Umwelt*. Kapitel I.7a
Verlag Chemie, Weinheim
- Bertrand, J.E., M.C. Lutrick, G.T. Edds und R.L. West (1981):
Metal residues in tissues, animal performance and carcass quality with beef steers grazing pensacola bahiagrass pastures treated with liquid digested sludge.
J. Anim. Sci. **53**, 146
- Bovay, E. (1971):
Bull. Eidgen. Gesundheitsamt, Beilage B, Nr. 3.
Zit. nach TerHaar, G. (1973)
- Bundesgesundheitsamt (BGA) (1979):
Probenvorbereitungsverfahren für die Bestimmung von Schwermetallgehalten in und auf Lebensmitteln.
Bundesgesundhbl. **22**, 15, 277
- Bratton, G.R., J. Zmudski, M.C. Bell, L.G. Warnock (1981):
Thiamin (vitamin B1) effects on lead intoxication and deposition of lead in tissues: therapeutic potential.
Toxicol. Appl. Pharmacol. **59**, 164
- BRC (Community Bureau of Reference), Commission of the European Communities (1983):
The certification of the mass fractions (contents) of cadmium, cobalt, copper, manganese, mercury, nickel, lead and zinc in a sewage sludge of mainly industrial origin.
BRC Information No. 146, EUR 8838 EN
- Brudevold, F. und L.T. Steadman (1956):
The distribution of lead in human enamel.
J. Dental Res. **35**, 430
- Buchet, J.-P., R. Lauwerys, H. Roels und G. Hubermont (1977):
Mobilization of lead during pregnancy in rats.
Int. Arch. Occup. Environ. Health **40**, 33
- Buntenkötter, S. (1974):
Blei, ubiquitärer Schadstoff.
Dtsch. Tierärztl. Wschr. **81**, 325 u. 349

- Bunzl, K., W. Kracke und W. Kreuzer (1980):
Stable lead, ^{210}Pb and ^{210}Po in the liver and kidneys of cattle.
II. Animals from an area near an abandoned lead mine.
Fd. Cosmet. Toxicol. **18**, 133
- Carpenter, S.J., V.H. Ferm und T.F. Gale (1973):
Permeability of the golden hamster placenta to inorganic lead:
radioautographic evidence.
Experientia **29**, 311
- Carroll, K.G., H. Needleman, O.C. Tuncay und I.M. Shapiro (1972):
The distribution of lead in human deciduous teeth.
Experientia **28**, 434
- Chattopadhyay, A., P.N. Roberts und R.E. Jervis (1977):
Scalp hair as a monitor of community exposure to lead.
Arch. Environ. Health **34**, 226
- Cohen, J. (1977):
Statistical power analysis for the behavioral sciences.
Academic Press, New York
- Commission of the European Communities (CEC) (1986):
Minutes of the Meeting "Certification of Three Meat Reference
Material" (BRC, Brussels : 25/26.2.86) and Conclusion.
BRC Document, BRC/42/86
- Conrad, M. und J.C. Barton (1978):
Factors affecting the absorption and excretion of lead in the rat.
Gastroenterology **74**, 731
- Cottenie, A. (1981):
Intern. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Proc. S. 167,
CEP Consultations, Edinburgh.
- Zit. nach Stoeppler, M. (1984)
- Crößmann, G. (1986):
Cadmium in Futtermitteln.
In: Zum Carry-over von Cadmium; Schriftenreihe "Angewandte Wissenschaft" d.
Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn, H. 335, S. 18
Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup
- Crößmann, G. und .. Michels (1983):
Schwermetalle in landwirtschaftlich genutzten Böden des Märkischen Kreises
(Reg.Bez. Arnsberg). - Eine Bestandsaufnahme. Landwirtschaftskammer
Westfalen-Lippe, Münster
- Crößmann G., D. Seifert und H.H. Rethfeld (1978):
Blei- und Cadmiumgehalt in wirtschaftseigenen Grundfuttermitteln.
Symp. über den Carry-Over von Schadstoffen in der landwirtschaftlichen und tierischen
Produktion, Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach

Davies, B.E. (1973):

Occurrence and distribution of lead and other metals in two areas of unusual disease incidence in Britain.

Intern. Symp. "Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung mit Blei", Amsterdam (Niederlande), Oktober 2-6, 1972, Tagungsber. S. 125, CEC, Luxemburg

Denzer, .. (1938):

Maße und Gewichte zur vergleichenden Anatomie und Histologie der Vertebrateniere. In: Junk, W., C. Oppenheimer und W. Weisbach: *Tabulae biologicae*. Vol. 15, S. 283, Uitgeverij Junk, Den Haag

Desilva, P.E. (1981):

Determination of lead in plasma studies on its relationship to lead in erythrocytes. *Br. J. Ind. Med.* 38, 209

Deutscher Wetterdienst (1986):

Beschreibung aller Basis- und Sammelgebiete für Gebietsniederschlagsberechnungen. Offenbach a.M.

Diez, T. (1988):

Persönl. Mitteilung.

Bayer. Landesanstalt f. Bodenkultur u. Pflanzenbau, München

Dirscherl, C., H. Schmidt, J. Klein und H. Muntau (1986):

Application of Zeeman-AAS to the determination of lead and cadmium in animal tissue.

3. Intern. Feststoff-Colloquium, Wetzlar,

Dirscherl, C., P. Schramel, M. Gallorini, E. Orvini und H. Muntau (1987):

Bovine teeth and meat powder - two new biological reference materials.

Fresenius Z. Anal. Chem. 326, 658

Dorn, C.R. (1979):

Cadmium and the food chain.

Cornell Vet. 69, 323

Drasch, G.A. (1983):

Die anthropogene Blei- und Cadmiumbelastung des Menschen, Untersuchungen an Skelett- und Organmaterial.

Habil.-Schrift, Univ. München

Elfving, D.C. (1978):

Heavy metal residues in plants cultivated on an in small mammals indigenous to old orchard soils.

Arch. Environ. Health 33, 95

Elinder, C.-G. und B. Lind (1980):

Principles and problems of cadmium analysis. In: Friberg, L., H.D. Flinder, T. Kjellström und G. Nordberg: Cadmium and health: a toxicological and epidemiological appraisal. Vol. I: Exposure, dose and metabolism. Chapter 2.

CRC Press, Boca Raton, Florida

Ewers, U. und H.-W. Schlipkötter (1984):

Aufnahme, Verteilung und Ausscheidung von Metallen und Metallverbindungen.

In: Merian, E.: Metalle in der Umwelt. S. 211

Verlag Chemie, Weinheim

Ewers, U., A. Brockhaus, G. Winneke, I. Freier, E. Jermann und U. Krämer (1982):

Lead in deciduous teeth of children living in a non-ferrous smelter area and a rural area of FRG.

Int. Arch. Occup. Environ. Health 50, 139

FAC, FAW und RAC (1980):

Schwermetallgehalte der Müll- und Klärschlammkomposte in der Schweiz;

Beurteilung und Konsequenzen, vor allem für den Rebbau.

Untersuchungsbericht, S. 38

Food and Agriculture Organization / World Health Organization (FAO/WHO) (1975):

Joint FAO/WHO Food Contamination Monitoring Programme.

Zit. nach Schulze, H., et al. (1982)

Faulstich, H., C. Stournaras und K.P. Endres (1987):

Trialkyllead. Occurrence, biological interactions, and possible impact on forest decline.

Experientia 43, 115

Fine, B.P., A. Barth, A. Sheffet und M.A. Lavenhar (1975):

Influence of magnesium on the intestinal absorption of lead.

Environ. Res. 12, 224

Fitzhughes, O.G. und F.H. Meiller (1941):

The chronic toxicity of cadmium.

J. Pharmacol. Exp. Ther. 72, 15

Flanagan, P.R. (1980):

Oral absorption of lead and iron.

Lancet 1980, 699

Flanagan, P.R., D.L. Hamilton, J. Haist, und L.S. Valberg (1979):

Interrelationship between iron and lead absorption in iron-deficient mice.

Gastroenterol. 77, 1074

Fleischmann, A.J., H. Jacowitz, T. Hayton und M.L. Bierenbaum (1968):

Effect of calcium and vitamin D₃ upon the fecal excretion of some metals in the mature male rat fed a high fat, cholesterol diet.

J. Nutr. 95, 19

Forschner, E. (1984):

Repräsentative und gezielte Untersuchungen von bestimmten Lebensmitteln tierischer Herkunft auf relevante Umweltchemikalien.

Schriftenreihe d. Bundesministers f. Jugend, Familie und Gesundheit, Bonn, Bd. 140
Kohlhammer, Stuttgart

Fosse, G. und N.P.B. Justense (1978):

Lead in deciduous teeth of Norwegian children.

Arch. Environ. Health 33, 166

Friberg, L., M. Piscator und G.F. Nordberg (1971):
Cadmium in the environment.
CRC Press, Cleveland, Ohio

Friberg, L., G.F. Nordberg und V.B. Vouk (1979):
Handbook on the toxicology of metals. Chapter 1
Elsevier, Amsterdam

Friberg, L., M. Piscator, G.F. Nordberg und T. Kjellström (1974):
Cadmium in the environment. 2nd ed.
CRC Press, Cleveland, Ohio

Früchtenicht, K. (1986):
Folgerungen für die landwirtschaftliche Praxis in Belastungsgebieten.
Informationsveranst. d. Arbeitsgr. "Carry over": Probleme des Übergangs unerwünschter
stoffe in und auf Futtermitteln in die Nahrungskette, Braunschweig-Völkenrode, S. 143

Golimowski, J., P. Valenta, M. Stoeppler und H.W. Nürnberg (1979):
A rapid high-performance analytical procedure with simultaneous
voltammetric determination of toxic trace metals in urine.
Talanta 26, 649

Goyer, R.A. und B.C. Rhyne (1973):
Pathological effects of lead.
In: Richter, G.W. und M.A. Epstein: International review of experimental pathology.
Vol. 12, S. 1
Academic Press, New York

Grandjean, P., O.V. Nielsen und I.M. Shapiro (1979):
Lead retention in ancient Nubian and contemporary populations.
J. Environ. Pathol. Toxicol. 2, 781

Grandjean, P., O.N. Hansen und K. Lyngbye (1984):
Analysis of lead in circumpulpal dentin of deciduous teeth.
Ann. Clin. Lab. Sci. 14, 270

Grau, H. und P. Walter (1967):
Grundriß der Histologie und vergleichenden mikroskopischen
Anatomie der Haussäugetiere.
Parey, Berlin

Griepink, B. (1984):
Improving the quality of environmental trace analysis.
Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 210

Griepink, B., H. Muntau und E. Colinet (1983 a):
Certification of the contents of cadmium, copper, manganese, mercury, lead and
zinc in two plant materials of aquatic origin and in olive leaves.
Fresenius Z. Anal. Chem. 315, 193

Griepink, B., E. Colinet, G. Guzzi, L. Haermers und H. Muntau (1983 b):
Certification of trace element contents (As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Hg, Na, Pb and Zn) in a
fly ash obtained from the combustion of pulverised coal.
Fresenius Z. Anal. Chem. 315, 20

Grobler, S.R., R.J. Rossouw und D. Kotze (1985):

Lead in teeth of weaning rats received via the maternal drinking water.
Arch. oral Biol. 30, 509

Gross, S.B. (1981):

Human oral and inhalation exposures to lead: summary of Kehoe
balance experiments.

J. Toxicol. Environ. Health 8, 333

Gutser, R. und A. Amberger (1983):

Aufnahme von Schadstoffen durch die Pflanzen.

Vortragsveranst. "Schutz des Verbrauchers vor gesundheitlichen
Gefahren durch Schadstoffe in Lebensmitteln" d. Gesellsch. für
Ernährungsbiologie, München 1982, Bericht S. 60

Gutser, R., A. Amberger und A. Wünsch (1978) :

Schwermetallaufnahme verschiedener Pflanzen im Gefäßversuch aus
Böden mit langjähriger bzw. einmaliger Anwendung von Klärschlamm.
Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. 35, 335

Gydesen, H. und L. Rasmussen (1981):

Differences in the regional deposition of cadmium, copper, lead and zinc in Denmark as
reflected in bulk precipitation, epiphytic cryptogams and animal kidneys.
Ambio 10, 229

Haan, S. de (1974):

Die chemische Zusammensetzung von Gewächsen auf mit Klärschlamm
behandelten Böden.

Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. 31, 220

Habermehl, K.-J. (1961):

Die Altersbestimmung bei Haustieren, Pelztieren und beim jagdbaren Wild.
Parey, Berlin

Hammond, P.B. und A.L. Aronson (1960):

The mobilization and excretion of lead in cattle: a comparative study of various
chelating agents.

Am. N.Y. Acad. Sci. 111, 349

Harmsen, K. (1977):

Behavior of heavy metals in soils.

Agric. Res. Reports 866, S. 171

Pudoc, Wageningen

Hasse, S. und P. Schramel (1983):

Voltammetric determination of Cd, Cu, Ni and Pb in milkpowder and other biological
materials with special regard to the ashing method.

Mikrochimica Acta 1983,449

Hecht, H. (1979):

Zum Carry over von toxischen Elementen in das Fleisch von Nutztieren.
Fleischwirtsch. 59, 1621

Hecht H. (1984):

"Carry-over-Vorgänge" bei der Erzeugung vom Tier stammender Lebensmittel.
Fleischwirtsch. 64, 1204

Heeschen, W. und A. Blüthgen (1981):

Untersuchungen zur Bleikontamination der Milch.

In: Zum Carry-over von Blei; Schriftenreihe "Angewandte Wissenschaft" d. Bundesministers für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Bonn, Heft 254, S. 53,
Landwirtschaftsverlag, Münster-Hiltrup

Herrmann, R. und W. Thomas (1980):

Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben "Über die räumliche und zeitliche Verteilung von einigen atmosphärenbürtigen Umweltgiften in Bayern".
Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Hydrologie (unveröffentlicht)

Hofmann, P., J. Kögel, H.-O. Knöppler und A. Rosopulo (1981):

Untersuchungen zum Übergang von Cadmium aus natürlich kontaminiertem Futter auf das Tier.

2. Mitt.: Cd-Retention in Geweben und Organen sowie Cd-Umsatz bei Mastrindern.
Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. 37, 359

Holm, J. (1982):

Erkennung regionaler Schadmetallbelastungen über Bioindikatoren am Beispiel von Rindern, Wild und Fischen.

Fleischwirtsch. 62, 364

Impens, R.A. und T. Piret (1981):

Trasfert des métaux lourdes dans le sol et les plantes.

Programme Nat. R.D. Environ. Air, S. 106

CIPS, Bruxelles

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (1987):

Nomenclature, symbols, units usage in spectrochemical analysis.

Part X. Preparation of materials for analytical atomic spectroscopy.

Verlag Chemie, Weinheim

Jarc, H. (1980):

Rückstandsuntersuchungen in Österreich.

3. Mitt.: Untersuchungen über Schwermetall-, Pestizid- und Anabolikarückstände in Schlachttieren in Niederösterreich.

Wien. tierärztl. Mschr. 67, 133

Johnson, D.E., E.W. Kienholz, J.C. Baxter, E. Spangler und G.M. Ward (1981):

Heavy metal retention in tissues of cattle fed high cadmium sewage sludge.

J. Anim. Sci. 52, 108

Jonghe, W.R.A. de, W.E. van Mol und F.C. Admas (1983):

Occurence and fate of organic lead compounds in the hydrosphere.

Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Proc. S. 166

CEP Consultations, Edinburgh

Käferstein, F.K. und H. Klein (1980):

Möglichkeiten des Selbstschutzes der Verbraucher vor der Aufnahme vermeidbarer Schwermetallmengen über Lebensmittel.

Bundesgesundhbl. 23, 32

Kallischnigg, G. und P. Legemann (1982):

Studie zum Aufbau eines Monitoring-Systems Umweltchemikalien in Lebensmitteln.

ZEBS-Berichte 1/1982

Kello, D., D. Dekanic und K. Kostial (1979):

Influence of sex and dietary calcium on intestinal cadmium absorption in rats.

Arch. Environ. Health 34, 30

Khandekar, R.N., S.C. Ashawa und D.N. Kelkar (1978):

Dental lead levels in Bombay inhabitants.

Sci.Total Environ. 10, 129

Kienholz, E.W., G.M. Ward, D.E. Johnson, J. Baxter, G. Braude und G. Stern (1979):

Metropolitan Denver sewage sludge fed to feedlot steers.

J. Anim. Sci. 48, 735

Kisser, W. (1977):

Biochemische Methoden zum Nachweis der Bleivergiftung.

Arch. Toxicol. 37, 173

Kjellström, T. und G.F. Nordberg (1978):

A kinetic model of cadmium metabolism in the human being.

Environ. Res. 16, 248

Knapp, G. (1984):

Der Weg zu leistungsfähigen Methoden der Elementspurenanalyse in Umweltproben.

Fresenius Z. Anal. Chem. 317, 213

Kollmeier, H., J. Seemann, P. Wittig, H. Thiele, und S. Schach (1984):

Altersabhängige Kumulation von Blei in den Zähnen.

Klin. Wschr. 62, 82

Korte, F. (1984):

Ökologische Chemie - eine Standortbestimmung.

Gesellschaft für Strahlen- u. Umweltforschung, München, GSF-Bericht Ö-820

Kotsonis, F.N. und C.D. Klaassen (1978):

The relationship of metallothionein to the toxicity of cadmium after prolonged oral administration to rats.

Toxicol. Appl. Pharmacol. 45, 39

Kotz, L., G. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg (1972):

Aufschluß biologischer Matrices für die Bestimmung sehr niedriger Spurenelementgehalte bei begrenzter Einwaage mit Salpetersäure unter Druck in einem Teflongefäß.

Fresenius Z. Anal. Chem. 260, 207

Kreuzer, W. (1986):

Verhalten von unerwünschten Stoffen in der Nahrungskette: Anorganische Schadstoffe. Informationsveranst. d. Arbeitsgr. "Carry over": Probleme des Übergangs unerwünschter Stoffe in und auf Futtermitteln in die Nahrungskette, Braunschweig-Völkenrode, S. 77

Kreuzer, W. und W. Kracke (1978):

Untersuchungen zum Übergang von Blei auf Fleisch und Organe von Rindern unter natürlichen Haltungs- und Fütterungsverhältnissen.

Symp. über den Carry-over von Schadstoffen in der landwirtschaftlichen und tierischen Produktion, Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach

Kreuzer, W., K. Bunzl und W. Kracke (1979):

Untersuchungen über Blei- und Cadmiumgehalt in Fleisch und Organen von Schlachtrindern.

2. Rinder aus einem bleischüssigen Gebiet.

Fleischwirtsch. 59, 1529

Kreuzer, W., K. Bunzl und W. Kracke (1982):

Untersuchungen über Blei- und Cadmiumgehalte in Lebern und Nieren von Schlachtrindern.

3. Rinder aus der Umgebung regionaler und punktueller Emissionsquellen.

Fleischwirtsch. 62, 1479

Kreuzer, W., W. Kracke, B. Sansoni und P. Wißmath (1978):

Untersuchungen über Blei (Pb)- und Cadmium (Cd)-Gehalt in Fleisch und Organen von Schlachtrindern.

1. Rinder aus einem wenig umweltbelasteten Gebiet.

Fleischwirtsch. 58, 1022

Kurfürst, U. (1983a):

Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der Direkten Zeeman-Atom-Absorptionsspektrometrie.

Teil II: Theorie, Eigenschaften und Leistungsfähigkeit der Direkten ZAAS.

Fresenius Z. Anal. Chem. 315, 304

Kurfürst, U. (1983b):

Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der Direkten Zeeman-Atom-Absorptionsspektrometrie.

Teil III: Bedeutung der Graphit-Schiffchentechnik für die Feststoffanalyse.

Fresenius Z. Anal. Chem. 316, 1

Kurfürst, U. und B. Rues (1981):

Schwermetallbestimmung (Pb, Cd, Hg) in Klärschlämmen ohne chemischen Aufschluß mit der Zeeman-Atom-Absorptionsspektrometrie.

Fresenius Z. Anal. Chem. 308, 1

Kurfürst, U., W. Rues und U.H. Wachter (1983):

Untersuchungen über die Schwermetallanalyse in Feststoffen mit der Direkten Zeeman-Atom-Absorptionsspektrometrie.

Teil I: Ein automatischer Probengeber für die Feststoffanalyse.

Fresenius Z. Anal. Chem. 314, 1

Kurfürst, U., K.H. Grobecker und M. Stoeppler (1986):
Homogeneity studies of biological reference and control materials with solid sample
and Direct Zeeman-AAS.

In: Brätter, P. und P. Schramel: Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and
Biology. Vol. 3,
de Gruyter, Berlin

Lagerwerff, J.V. und A.W. Specht (1971):
Occurrence of environmental cadmium and zinc and their uptake by plants.
4th Ann. Conf. on Trace Subst. Environ. Health 1970, Proc. S. 85
University of Missouri, Columbia

Lamphere, D.N., C.R. Dorn, C.S. Reddy und A.W. Meyer (1984):
Reduced cadmium body burden in cadmium-exposed calves fed supplemental zinc.
Environ. Res. 33, 119

Landeskuratorium der Erzeugerringe für tierische Veredelung in Bayern (LKV) (1986):
Die Milchleistungsprüfung in Bayern 1986.
Kommunalschriften-Verlag Jehle, München

LaPorte, R.E. und E.E. Talbott (1978):
Effects of low levels of lead exposure on cognitive function - a review.
Arch. Environ. Health 33, 23

LeGeros, R.Z. und J.P. LeGeros (1984):
Phosphate minerals in human tissues.
In: Nriagu, J.O. und P.B. Moore: Phosphate minerals. S. 351
Springer, New York

Lehnert, G. (1976):
Chronische Schwermetallvergiftungen.
Internist 17, 411

Lin-Fu, J.S (1979)
Lead exposure among children - a reassessment.
New England J. Med. 300, 731

Little, P. und M.H. Martin (1972):
Environ. Pollut. 3, 241
Zit. nach Stoeppler, M. (1984)

Loos-Vollebregt, M.T.C. de und L. de Galan (1985):
Zeeman atomic absorption spectrometry.
Prog. Anal. Atom. Spectrosc. 8, 47

Lorenz, H. (1979):
Ecotoxicol. Environ. Saf. 3, 47.
Zit. nach Stoeppler, M. (1984)

Lorenz, R.J. (1984):
Grundbegriffe der Biometrie.
Fischer, Stuttgart

- Lücker, E. (1987):
Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung und Verteilung von Blei und Cadmium in Rindernieren mit elektrothermaler Atomabsorptionsspektrometrie und Feststoffanalyse mittels ZEEMAN-AAS.
Diss. med. vet., Hannover
- Lynch, G.P. (1974):
Excretion of cadmium and lead into milk: trace element metabolism in animals.
2nd Intern. Symp. on Trace Element Metabolism in Animals,
Madison, Wisconsin, 1973, Proc. S. 470
Baltimore Univ. Park Press, Baltimore,
- Mahaffey, K.R. (1977):
Quantities of lead producing health effects in humans: sources and bioavailability.
Environ. Health Persp. 19, 285
- Mart, L. und H.W. Nürnberg (1984):
Verteilung und Schicksal ökotoxischer Schwermetalle in den Ozeanen und Küstengewässern.
Kernforschungsanlage Jülich, Jahresbericht 1983/84, S. 69
- Martin, J.H., G.A. Knauer und A.R. Flegel (1980):
In: Nriagu, J.O.: Cadmium in the environment. Part I, S. 141.
Wiley, New York
Zit. nach Stoeppler, M. (1984)
- Menzel, N. und K. Wittmaak (1982):
Determination of the distribution of cadmium in rat hair by Rutherford backscattering spectrometry. 2nd Int. Workshop "Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology",
Gesellschaft für Strahlenforschung, Neuherberg, Abstr. Nr. 80
- Merkel, D. und W. Köster (1981):
Schwermetallgehalte von Grünlandböden in der Oker- und Alleraue.
Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. 37, 556
- Michele, S. de (1983):
Nutrition of lead.
Comp. Biochem. Physiol. 78A, 401
- Mirna, A. (1972):
Zum Problem umweltbedingter Rückstände in Fleisch.
Fleischwirtsch. 52, 321
- Momcilovic, B. (1978):
The effect of maternal dose on lead retention in suckling rats.
Arch. Environ. Health 32, 115
- Müller, L. und N.H. Stacey (1988):
Subclinical responses to cadmium in liver cells.
Int. Workshop "Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology",
Neuherberg, Abstr. No. 68

Muntau H. (1984):

Newer essential trace elements and analytical reliability. In: Brätter, P. und P. Schramel: Trace element analytical chemistry in medicine and biology. Vol. 3, S.563, de Gruyter, Berlin

Muntau, H. (1986):

The problem of accuracy in environmental analysis.
Fres. Z. Anal. Chem. 324, 678

Muntau, H. (1987):

Persönl. Mitteilung, CEC Joint Research Centre,
Chemical Division, Ispra/Italien

N.N. (1971):

Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung.
Deutscher Bundestag, Drucksache VI/2710.
Heger, Bonn

N.N. (1980):

Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (ChemG) vom 16.09.1980.
BGBl. I, S. 1718

N.N (1982):

Klärschlammverordnung (AbfklärV) vom 25.Juni 1982.
BGBl. I, S. 734

N.N (1986 a):

Verordnung über die hygienischen Anforderungen und amtlichen
Untersuchungen beim Verkehr mit Fleisch (FIHV) vom 30.10.1986
BGBl. I, S. 1678

N.N. (1986 b):

Richtwerte '86 für Blei, Cadmium und Quecksilber in und auf Lebensmitteln.
Bundesgesundhbl. 29, 22

N.N. (1986 c):

Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe
(Trinkwasserverordnung - TrinkwV).
BGBl. I, S. 760

N.N. (1987 a):

Fleischhygienegesetz (FIHG) vom 24.02.1987.
BGBl. I, S. 649

N.N. (1987 b):

Vollzug des Fleischhygienegesetzes (FIHG) - Rückstandsuntersuchungen.
Bayer. Staatsministerium des Innern, München

N.N. (1987 c):

Persönl. Mitteilung, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München

N.N. (1988 a):

Verordnung über Höchstmengen an Schadstoffen in Lebensmitteln (SHmV).
Bundesrat Drucksache 3/88 v. 7.1.1988

N.N. (1988 b):
Umweltgutachten 1987.
Kohlhammer, Stuttgart

Narres, H.-D., P. Valenta und H.W. Nürnberg (1984):
Inversvoltammetrische Bestimmung von Schwermetallen in Fleisch, Leber und Nieren
von Schlachtrindern.
Fres. Z. Anal. Chem. 317, 484

National Bureau of Standards (NBS) (1977):
Certificate of analysis. Standard reference material 1577, bovine liver.
Washington

Neathery, M.W. und W.J. Miller (1975):
Metabolism and toxicity of cadmium, mercury and lead in animals.

Neathery, M.W., W.J. Miller, R.P. Gentry, P.E. Stake und
D.M. Blackmon (1974):
Cadmium-109 and methyl mercury-203 metabolism, tissue distribution,
and secretion into milk of cows.
J. Dairy Sci. 57, 1177

Needleman, H.L., C. Gunnoe, A. Leviton, R. Reed, H. Peresie,
C. Maher und P. Barret (1979):
Deficits in psychologic and classroom performance of children
with elevated dentine lead levels.
New England J. Med. 300, 689

Newstead, R.A., W.J. Price und P.J. Whiteside (1978):
Background correction in atomic absorption analysis.
Prog. analyt. atom. Spectrosc. 1, 267

Nguyen, V.D., P. Valenta und H.W. Nürnberg (1979):
Voltammetry in the analysis of atmospheric pollutants The determination of toxic trace
metals in rain water and snow by differential pulse stripping voltammetry.
Sci. Total Environ. 12, 151

Nordberg, M. (1978):
Studies on metallothionein and cadmium.
Environ. Res. 15, 381

Nürnberg, H.W. (1979):
Polarography and voltammetry in studies of toxic metals in man
and his environment.
Sci. Total Environ. 12, 35

Ong, C.N. und W.R. Lee (1980 a):
Distribution of lead-203 in human peripheral blood in vitro.
Br. J. Ind. Med. 37, 78

Ong, C.N. und W.R. Lee (1980 b):
Interaction of calcium and lead in human erythrocytes.
Br. J. Ind. Med. 37, 70

Page, A.L., F.I. Bingham und A.C. Chang (1981):
Cadmium.

In: Lepp, N.W.: Effect of heavy metal pollution on plants.
Vol. 1: Effects of trace metals on plant function. S. 77
Applied Science Publ., London

Patterson, C.C. (1965):
Arch. Environ. Health 11, 344
Zit. nach Ewers, U. und H.-W. Schlipkötter (1984)

Patterson, C.C. und D.M. Settle (1986):
Magnitude of lead flux in the atmosphere from volcanoes.
Geochim. Cosmochim. Acta 51, 675

Penymarthy, L., F.W. Oehme und R.H. Hayes (1980):
Lead, cadmium, and mercury tissue in healthy swine, cattle, dogs
and horses from the midwestern United States .
Arch. Environ. Contamin. Toxicol. 9, 193

Pfrieme, F. (1934):
Über den normalen und pathologischen Bleigehalt der Zähne von
Menschen und Tieren.
Arch. J. Hyg. 111, 323

Piscator, A. und V.B. Vouk (1979):
Sampling and analytical methods. In: Friberg, L., G.F. Nordberg und V.B. Vouk:
Handbook on the toxicology of metals. S. 33
Elsevier, Amsterdam

Purchase, G.N. und J.E. Fergusson (1986):
Lead in teeth: the influence of the tooth type and the sample within a tooth on
lead levels.
Sci. Total Environ. 52, 239

Rabinowitz, M.B., G.W. Wetherill und J.D. Kopple (1976):
Kinetic analysis of lead metabolism in healthy humans.
J. Clin. Invest. 58, 260

Repko, J.D. und C.R. Corum (1979):
Critical review and evaluation of the neurological and behavioral sequelae of
inorganic lead absorption. S. 135
CRC Press, Boca Raton, Florida

Rosenberger, G. (1978):
Krankheiten des Rindes. 2. Auflage, S.1134
Parey, Berlin

Rosenberger, G., H.D. Gründer und G. Crößmann (1976):
Untersuchungen über Aufnahme und Anreicherung von Schwermetallen bei Milch-
kühen durch Verfütterung von zink-, blei- und cadmiumhaltigem Industriestaub.
Dtsch. Tierärztl. Wschr. 83, 478

Rosopulo, A., U.H. Grobecker und U. Kurfürst (1983):
Untersuchungen über die SM-Analyse in Feststoffen mit der Direkten
Zeeman-Atom-Absorptionsspektrometrie.
Teil IV: Methodik der direkten Feststoffanalyse von biologischen Materialien.
Fresenius Z. Anal. Chem. **319**, 540

Roy, B.R. (1977):
Effects of particle sizes and solubilities of lead sulphide dust on mill workers.
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **38**, 327

Ruppert, H. und F. Schmidt (1987):
Natürliche Grundgehalte und anthropogene Anreicherung von Schwermetallen
in Böden Bayerns.
Bayer. Geolog. Landesamt, München; GLA-Fachberichte 2

Rüssel, H. (1965):
Speicherung und Bindungsart des Bleis in der Leber bei Vergiftung.
Habil.-Schrift, Tierärztl. Hochschule Hannover

Sartor, F. und D. Rondia (1980):
Blood lead levels and age: a study in two male urban populations not occupationally
exposed.
Arch. Environ. Health **35**, 110

Sauerbeck, D. und E. Rietz (1980):
Zur Cadmium-Belastung von Mineraldüngern in Abhängigkeit von Rohstoff und
Herstellungsverfahren.
Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. **37**, 685

Schenkel, H. (1984):
Delta aminolevulinic acid dehydratase activity in blood and lead
concentrations in tissues of fattening bulls.
Symp. Trace Element Metabolism in Man and Animals, Aberdeen,
S. 162

Schenkel, H. (1985):
Auswirkungen der Kontamination von Futterpflanzen auf die tierische
Produktion. In: Belastungen der Land- und Forstwirtschaft durch äußere Einflüsse.
Agrarspectrum **11**, 179

Schenkel, H. und G. Merkle (1982):
Untersuchungen zum Einfluß unterschiedlicher Mineralfuttermittel auf die Einlagerung
von Blei und Cadmium in verschiedene Gewebe von Mastbullen.
Landwirtschaftl. Forsch., Sonderh. **39**, 327

Schmidt, H., J. Klein, C. Discherl und H.W. Merk (1988):
Untersuchungen über den Cadmiumgehalt in Nieren von Schlachtkühen
aus Oberbayern.
Arch. Lebensmittelhyg. **39**, 25

Schramel, P., W. Schmolke und H. Muntau (1979):
Instrumental neutron activation analysis as a means of evaluation
of reference sample homogeneity.
J. Radioanal. Chem. **50**, 179

Schramel, P., S. Hasse und G. Knapp (1987):

Einsatz des Hochdruckveraschers HPA nach Knapp (1) für die voltammetrische Bestimmung von Spurenelementen in biologischem Material.
Fresenius Z. Anal. Chem. **326**, 142

Schramel, P., A. Wolf, R. Seif und B.-J. Klose (1980):

Eine neue Apparatur zur Druckveraschung von biologischem Material.
Fresenius Z. Anal. Chem. **302**, 62

Schulze, H., W. Mücke, U. Drescher-Kaden, E. Kurz-Beckhaus, R. Meister, G. Mücke und K. Osterkorn (1982):

Zur Entwicklung von Monitoring-Systemen im Rahmen einer integrierten Lebensmittelkontrolle.

Analyse f.d. Bundesministerium für Jugend, Familie und Gesundheit, Bonn; AZ 431 - 1720/44

Schummer, A. und R. Nickel (1979):

Eingeweide.

In: Nickel, R., A. Schummer und E. Seiferle: Lehrbuch der Anatomie der Haustiere.
Bd. 2, 4. Aufl., S.299

Parey, Berlin

Shapiro, I.M., A. Burke, G. Mitchell und P. Bloch (1977):

X-ray fluorescence analysis of lead in teeth of urban children in situ:
correlation between the toothlead level and the concentration of blood lead and free erythroporphyrins.

Environ. Res. **17**, 46

Sharma, P.S. und J.C. Street (1980):

Public health aspects of toxic heavy metals in animal feed.
JAVMA **177**, 149

Sharon, I.M. (1988):

Human and animal teeth: biological monitors of pollutants.

3rd Int. Conf. "Environmental Contamination", Venice, S. 286

Shrivastava, A.K. und S.G. Tandon (1984):

Studies on lead pollution: atomic absorption spectrophotometric determination of lead in hair and teeth samples.

Intern. J. Environ. Anal. Chem. **17**, 293

Singh, N.P., I.S. Thind, L.F. Vitale und M. Pawlow (1979):

Intake of magnesium and toxicity of lead: and experimental model.
Arch. Environ. Health **34**, 168

Smith, M. (1985):

Intellectual and behavioural consequences of low level lead exposure:
a review of recent studies.

Clin. Endocrinol. Metabol. **14**, 657

Sorell, M. und J.F. Rosen (1977):

Interactions of lead, calcium, vitamin D, and nutrition in lead- burdened children.

Arch. Environ. Health **30**, 160

- Squibb, K.S., J.W. Ridlington, N.G. Carmichael und B.A. Fowler (1979):
Early cellular effects of circulating cadmium-thionein on kidney proximal tubules.
Environ. Health Persp. **28**, 287
- Stack, M.V. und H.T. Delves (1982):
Tooth-lead analysis - an interlaboratory survey. In: Egan, H. und T.S. West:
Collaborative interlaboratory studies in chemical analysis. S. 115
Pergamon Press, Oxford
- Steenhout, A. und M. Pourtois (1981):
Lead accumulation in teeth as a function of age with different exposures.
Br. J. Ind. Med. **38**, 297
- Steubing, L. und K.H. Grobecker (1985):
Blei- und Cadmiumbelastung in verschiedenen Ökosystemen.
Fresenius Z. Anal. Chem. **322**, 692
- Stoeppler, M. (1979):
Present potentialities and limitations of atomic absorption spectroscopy in environmental and biological material with particular reference to lead determination.
Int. Expert. Disc. on Lead-Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment,
Rovinj, 17-22 Oct. 1977,
Pergamon Press, Oxford
- Stoeppler, M. (1981):
General analytical aspects of the determination of lead, cadmium and nickel in biological fluids. Ispra-Courses "Analytical techniques for heavy metals in biological fluids", Joint Research Centre Ispra/Italy,
Elsevier, Amsterdam
- Stoeppler, M. (1983):
Atomic absorption spectrometry - a valuable tool for trace and ultratrace determinations of metals and metalloids in biological materials.
Spectrochim. Acta **35 B**, 1559
- Stoeppler, M. und F. Backhaus (1978):
Pretreatment studies with biological and environmental materials: I. Systems for presumed multisample decompositions.
Fresenius Z. Anal. Chem. **291**, 116
- Stoeppler, M., K.P. Müller und F. Backhaus (1979):
Pretreatment studies with biological and environmental materials: III. Pressure evaluation and carbon balance in presumed decomposition with nitric acid.
Fresenius Z. Anal. Chem. **297**, 107
- Stowe, H.D., M. Wilson und R.A. Goyer (1972):
Clinical and morphologic effects of oral cadmium toxicity in rabbits.
Arch. Path. **94**, 389
- Stonard, M.D. und M. Webb (1976):
Influence of dietary cadmium on the distribution of the essential metals copper, zinc and iron in tissues of the rat.
Chem. Biol. Interact. **15**, 349

Stumm, W. und L. Keller (1984):

Chemische Prozesse in der Umwelt - Die Bedeutung der Spezifizierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre.

In: Merian, E.: Metalle in der Umwelt. S. 21

Verlag Chemie, Weinheim

Sturgeon, R.E. und C.L. Chakrabarti (1978):

Electrothermal atomization in graphic furnace AAS.

Prog. anal. atom. Spectrosc. 1, 199

Teare, F.W., P.R. Read, R.B. Pyttel und P.A. Jasansky (1978):

Short- and long-term cadmium distribution in rat livers after different routes of administration.

Arch. Environ. Health 33, 53

TerHaar, G. (1973):

The sources and pathways of lead in the environment.

Intern. Symp. "Die gesundheitlichen Aspekte der Umweltverschmutzung mit Blei", Amsterdam (Niederlande), Oktober 2-6, 1972,

Tagungsber. S. 59, CEC, Luxemburg

Thornton, I. und P. Abrahams (1983):

Soil ingestion - a major pathway of heavy metals into livestock grazing contaminated land.

Sci. Total Environ. 28, 287

Tjell, J.C., J.A. Hansen, T.H. Christensen und M.F. Movmand (1980):

Prediction of cadmium concentration in Danish soils.

2nd EG-Symposium on Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge, Wien, 20.-24. Oktober

Tölg, G. (1976):

Spurenanalyse der Elemente - Zahlenlotto oder exakte Wissenschaft.

Naturwissenschaften 63, 99

Tölg, G. (1987):

Extreme trace analysis of the elements. - The state of the art today and tomorrow.

Ispra-Courses "Reliability in Environmental Trace Analysis",

CEC, Ispra/Italy

Tschöpel, P., L. Kotz, W. Schulz, M. Veber und G. Tölg (1980):

Zur Ursache und Vermeidung systematischer Fehler bei Elementbestimmungen in wäßrigen Lösungen in ng/mL und pg/mL-Bereich.

Fresenius Z. Anal. Chem. 302, 1

Ulrich, B. (1984):

Desposition von Säure und Schwermetallen aus Luftverunreinigungen und ihre Auswirkungen in Waldökosystemen. In: Merian, E.: Metalle in der Umwelt. S. 163

Verlag Chemie, Weinheim

Umwelt-Bundesamt (UBA) (1981):

Cadmium-Bericht 1980; ein Beitrag zum Problem der Umweltbelastung durch nicht oder schwer abbaubare Stoffe - dargestellt am Beispiel Cadmium.

UBA Berlin, Texte 1/81

Valenta, P., V.D. Nguyen, R. Flucht und H.W. Nürnberg (1984):
Untersuchungen zur Deposition ökotoxischer Metalle mit den Niederschlägen
im Stolberger Raum.
Wissensch. Umwelt 4, 211

Vetter, K., H.H. Kowalewsky und M. Sälé (1983):
Cadmiumbelastung von Böden und Pflanzen in der Bundesrepublik
Deutschland (Datenerhebung A. des BMELF).
VDLUFA-Schriftenreihe, H. 9

Vos, G., J.P.C. Hovens und W.V. Delft (1987):
Arsenic, cadmium, lead and mercury in meat livers and kidneys of
cattle slaughtered in The Netherlands during 1980-1985.
Food add. contam. 4, 73

Wedepohl, K.H. (1984):
Die Zusammensetzung der oberen Erdkruste und der natürliche Kreislauf ausgewählter
Metalle. Ressourcen.
In: Merian, E.: Metalle in der Umwelt. S. 1
Verlag Chemie, Weinheim

Weigert, P. und H. Fischer (1979):
Schwermetalle in menschlichen Geweben.
Wissensch. Umwelt 2, 99

Welz, B. (1983):
Atomabsorptionsspektrometrie. 3. Aufl.
Verlag Chemie, Weinheim

Winge, D.R. und K.V. Rajagopalan (1972):
Purification and some properties of cadmium-binding protein from rat liver.
Arch. Biochem. Biophys. 153, 755

World Health Organization (WHO) (1972):
Evaluation of certain food additives and contaminants mercury,
lead and cadmium.
WHO, Geneva, Techn. Rep. Ser. No. 505

Wright, F.C., J.S. Palmer, J.C. Riner, M. Haufler, J.A. Miller
und C.A. McBeth (1977):
Effects of dietary feeding of organocadmium to cattle and sheep.
J. Agric. Food Chem. 25, 293

Wrobel, J.-P. (1975):
Hydrogeologie.
In: Kuhnert, C. und W.-M. Rohr: Geologische Karte von Bayern 1:2500;
Erläuterungen zum Blatt Nr. 8230 Lechbruck, S. 75
Bayer. Geolog. Landesamt, München

Yasuda, K., H. Koizumi, K. Ohishi und T. Noda (1980):
Zeeman effect AA.
Prog. anal. atomic. Spectrosc. 3, 299

Zentrale Erfassungs- und Bewertungsstelle für Umweltchemikalien
des Bundesgesundheitsamtes (ZEBS) (1980):

Bindungsformen von Quecksilber, Cadmium, Blei in Biotopen, Verhalten in der
Nahrungskette und Vorkommen in Nahrungsmitteln, Metabolismus in Pflanze Tier
und Mensch - eine Literaturstudie.

ZEBS-Berichte 1/1980

Zmudski, J., G.R. Bratton, C. Womac und L. Rowe (1983):

Lead poisoning in cattle: reassessment of the minimum toxic oral dose.

Bull. Environ. Contamin. Toxicol. **30**, 435

ANHANG

Anhang 1: **Exkurs: Referenzmaterial** (bzu III.B.1.2)

Das Problem "Richtigkeit der Analyse" stellt sich in den Bereichen der analytischen Chemie mit unterschiedlichem Gewicht. Der Umfang des Aufwandes zur Sicherung der Resultate wird an die Konsequenzen angepaßt, die aus dem Analysenwert abgeleitet werden sollen.

Viele analytischen Methoden sind, wie die Atomabsorptionsspektrometrie, relative Methoden: die elementspezifischen Signale der zu untersuchenden Probe werden durch Vergleich mit Signalen bekannter Analytmassen quantifiziert werden. Dieses Abgleichens eines Meßwertes gegen einen willkürlich gewählten Bezugswert wird "Kalibrierung" bezeichnet.

Mit der Notwendigkeit der Kalibrierung stellt sich das Problem der Eichsubstanzen und Meßstandards. Im Bereich der Elementanalyse sind hier zunächst die primären Eichsubstanzen, beispielsweise hochreine Metalle, zu nennen. Von diesen abgeleitet werden gebrauchsfertige, z.B. als Lösungen, sekundäre Standards angeboten. Zertifizierte Substanzen, gewöhnlich als "Referenzproben", "Referenzmaterialien", am besten "Zertifizierte Referenzmaterialien" bezeichnet, dienen sowohl der Kalibrierung relativer Methoden als auch der routinemäßigen Kontrolle der Datenqualität in der analytischen Qualitätskontrolle (GRIEPINK, 1984).

Abhängig von der Art der Probe kann die Gerätekalibrierung durch reine Elementlösung unzureichend und deshalb ein matrixangepaßtes Referenzmaterial erforderlich sein. Dies ist unter anderem bei Bestimmungstechniken der Fall, die wie die Atomabsorptionsspektrometrie anfällig für spektrale und nichtspektrale Interferenzen sind. Der Verwendungszweck dieser Materialien verlangt, daß die analytischen Kenngrößen dieser hochkomplexen Materialien, z.B. natürliche Matrices, bekannt und auch garantiert sind. Unter Berücksichtigung des Leistungsstandes in der Spurenanalytik kann der Analytgehalt zwangsläufig nur mit einer spezifischen Unsicherheit angegeben werden; er wird gewöhnlich als 95% Vertrauensintervall des zertifizierten Konzentrationswertes angegeben.

Der Prozeß des "Richtigkeits-Transfers" aus den Laboratorien der Referenzmaterial-Agenturen, wie sie das "National Bureau of Standards" (NBS) oder das "Community Bureau of Reference" (BCR) darstellen, ist an eine Reihe von Randbedingungen geknüpft, die mit der Materialeigenschaft von Referenzmaterialien zusammenhängen.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, werden Referenzmaterialien in festem Zustand abgegeben, wobei diese meist aus mehr als einer Phase bestehen. Diese verschiedenen Phasen bestimmen die spezifischen physikalischen (Partikelgröße, Geometrie, Dichte, etc.) und chemischen (Zusammensetzung, Spurenelementverteilung) Eigenschaften. Pulverförmige Referenzmaterialien bestehen aus mehreren Fraktionen verschieden großer Partikel. Für jede Partikelgröße ist eine bestimmte Analytfracht charakteristisch. Ein repräsentatives Analysenergebnis kann nur dann erwartet werden, wenn die analytischen Proben so aus dem Gesamtmaterial entnommen werden, daß die einzelnen Partikelklassen im ursprünglichen Mischungsverhältnis repräsentiert sind. Je mehr Größenklassen in der Probe vorhanden sind, desto schwieriger wird dies erreicht. KURFÜRST et al. (1986) demonstrieren unterschiedlichen Homogenitätsgrad von Proben durch den Vergleich der Partikelklassenzusammensetzung. Sie stellen das NBS Standardreferenzmaterial "Orchard Leaves" dem KFA Kontrollmaterial "Poplar Leaves" gegenüber (Abb. 1). Je weniger Größenklassen vorhanden sind, desto leichter dürfte es fallen, auch bei der Analyse sehr kleiner Probenmassen für das Ganze repräsentative Konzentrationswerte zu ermitteln.

Pulver neigen zur Entmischung (GRIEPINK et al., 1984), da die einzelnen Bestandteile unterschiedlichen Sedimentationsraten folgen. Deswegen ist es wichtig, daß die Partikel-fractionen pulverisierter Proben und somit auch Referenzmaterialien dieser Form vor jeder Entnahme durch Schütteln neu vermischt wird.

Die gleichförmige Verteilung aller Phasen und damit auch Spurenelemente ist nicht konstant, sondern unterliegt Änderungen. Zersetzungsvorgänge können chemische und bei unterschiedlicher Sedimentationsgeschwindigkeit physikalische Instabilität hervorrufen. Darüberhinaus ist die Unsicherheit der zertifizierten Konzentrationswerte häufig noch mit unbekannten Einflüssen systematischer Art, wie etwa Elementspeziierung, belastet; dies zeigen Erfahrungen aus den Chromanalysen im zertifizierten Referenzmaterial "Bovine Liver" von NBS (MUNTAU, 1987).

Der hohe finanzielle und analytische Aufwand, der zur Sicherung von Richtigkeitsinformation nötig ist, macht verständlich, warum die Zahl der erhältlichen zertifizierten Referenzmaterialien noch immer sehr begrenzt ist. Die Kosten für eine Zertifizierung von 6-8 Spurenelementgehalten in einer Matrix mittlerer Schwierigkeit werden von Community Bureau of Reference, CEC, durchschnittlich mit 50.000 ECU angesetzt (MUNTAU, 1986).

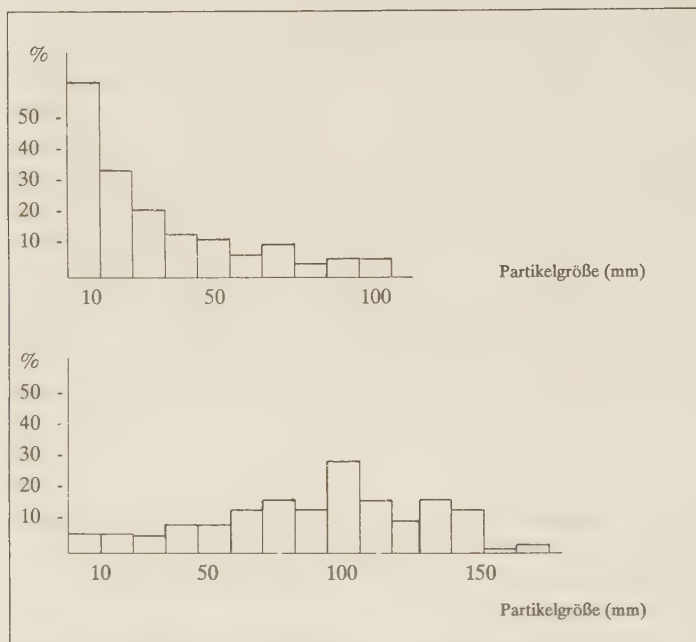


Abbildung 5. Histogramm, Verteilung der Partikelgrößen in "Poplar Leaves 1" (KFA Jülich) und "Orchard Leaves" (NBS)
(nach KURFÜRST et al., 1986)

Für den Fall, daß "Zertifiziertes Referenzmaterial" für spezielle Fragestellungen, beispielsweise aufgrund von Matrixkomposition oder Analytkonzentration, ungeeignet ist, bietet sich die Möglichkeit der Herstellung und Verwendung von nicht zertifiziertem Referenzmaterial an. Voraussetzung ist, daß die essentiellen Eigenschaften "Homogenität" und "Stabilität" gegeben sind. Die Feststellung der jeweiligen gesuchten Kenngrößen kann dann durch orientierende Untersuchung mit einer anerkannten Referenztechnik, etwa IDMS oder RNAA, erreicht werden. Derartige Testmaterialien können wegen der geringeren Kosten in größerer Zahl hergestellt werden.

Für den Fall, daß keine Referenztechnik zur Verfügung steht, kann eine Charakterisierung des Referenzmaterials durch Vergleich mit einem matrixnahen, zertifizierten Referenzmaterial vorgenommen werden. Hier sind dann nur noch die reinen Herstellungskosten des Referenzmaterials aufzubringen, ein entsprechend größeres Spektrum derartiger Materialien kann also hergestellt werden.

Damit ergibt sich folgende Hierarchie von Referenzmaterialien, wobei den Materialien aller Qualifikationsstufen die Forderung nach Homogenität und Stabilität gemeinsam ist (Abb. 2).

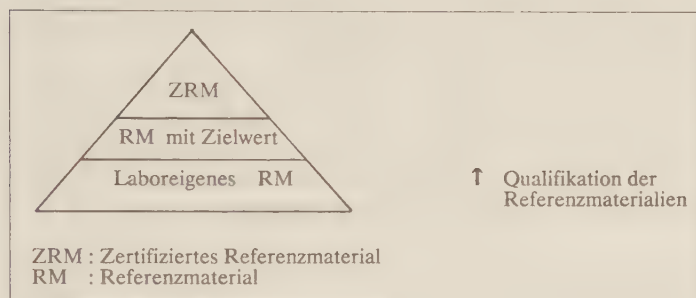


Abbildung 2. Hierarchie der Referenzmaterialien

Anhang 2: Homogenitätsprüfung (zu III.B.1.2.1.2)

Die für die SS-ZAAS typischen geringen Materialeinwaagen erfordern grundsätzlich eine Verschiebung des zur Zeit für Referenzmaterialien üblichen Partikelgrößenspektrums hin zu kleineren Durchmessern (MUNTAU, 1986).

Die eingehende Prüfung von konventionellen Referenzmaterialien wie NBS 1577 "Bovine Liver" und BCR 186 "Pig Kidney" zeigen aber auch, daß in Einzelfällen für bestimmte Elemente erstaunliche Homogenität erreicht worden ist. Diese Eigenschaft kann jedoch bei der drastischen Verringerung der Masse der analytischen Probe, zu der diese Bestimmungstechnik zwingt nicht unüberprüft vorausgesetzt werden.

Die Ausgangs- und Endmasse der Versuchsreihen werden in Abhängigkeit der Analytkonzentration des einzelnen Referenzmaterials gewählt; die jeweiligen Konzentrationen sowie Gewichtsklassen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Die Gewichtsklassen-Breite ist 100 mg, innerhalb der einzelnen Klassen sind für die Referenzmaterialien BCR 185 und NBS 1577 Konzentrationsmittelwerte ($\bar{x}$), Standardabweichungen (s) sowie Variationskoeffizienten (cv%) angegeben.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Cd - Meßwertstreuung von der Einwaagengröße : BCR 186

Einwaagebereich (mg)			Cd-Konzentration (mg/kg)		
			$\bar{x}$	s	cv%
1,0	-	1,1	2,59	0,19	7
1,3	-	1,4	2,58	0,22	9
1,4	-	1,5	2,64	0,26	10
1,5	-	1,6	2,67	0,41	15
1,6	-	1,7	2,56	0,20	8
1,8	-	1,9	2,73	0,20	7
1,9	-	2,0	2,60	0,30	12
2,0	-	2,1	2,93	0,23	8
2,1	-	2,2	2,56	0,29	10

Zertifikationsintervall: $2,71 \pm 0,3$ mg Cd/kg (BCR, 1986)

* $\bar{x}$ aus $n=7$

Tabelle 2. Abhängigkeit der Pb-Meßwertstreuung von der Einwaagengröße : NBS 1577

Einwaagebereich (mg)			Pb-Konzentration (mg/kg)		
			$\bar{x}$ *	s	cv%
0,8	-	0,9	0,361	0,061	17
1,0	-	1,1	0,347	0,056	16
1,2	-	1,3	0,317	0,053	17
1,3	-	1,4	0,301	0,057	19
1,5	-	1,6	0,332	0,039	12
1,8	-	1,9	0,317	0,051	16
2,0	-	3,0	0,312	0,044	16
3,0	-	4,0	0,318	0,051	16

Zertifikationsintervall: $0,34 \pm 0,03$ mg Pb/kg (NBS, 1977)

* $\bar{x}$ aus $n=6$

Anhang 3: Entwicklung eines "Weichgewebe-Zerhackers" zur mechanischen Feinzerkleinerung der Rinderniere unter dem Aspekt der Minimierung von Sekundärkontamination
(zu III.B.1.1 und III.B.1.3.2)

Ein Vorversuch sollte zeigen, ob Haushalts-Zerkleinerungsgeräte das mit ihnen bearbeitete Probengut mit den Analyten Cadmium und Blei sekundär kontaminieren können. Die Teile, die mit dem Probengut in Berührung kommen, wurden einem Auslaugversuch unterworfen. In die betriebsfertig mit Hackmessern bestückte Zerkleinerungsschale wird 1 Liter 10 %ige Salpetersäure gegeben. Dieses Volumen entspricht demjenigen, das durchschnittlich von der Rindernierenmasse erreicht wird. Die Einwirkzeit betrug zehn Stunden. Gegenüber einer gleichzeitig in einem Quarzgefäß angesetzten Kontroll-Lösung werden erhöhte Cadmium- und Bleiwerte festgestellt. Wiederholt ließen sich unter diesen Bedingungen Cadmium und Blei aus den Geräteteilen lösen. Trotz der drastischen, für die Routine nicht typischen Prüfbedingungen, wird der Anstieg als Hinweis auf mögliche Sekundärkontamination durch das Arbeitsinstrument gewertet.

In einem neuen Versuchsansatz wurde die vermutete Kontaminationsquelle dann unter realistischeren Bedingungen weiter untersucht. Als Probe wird vom Processus caudatus des Lobus dexter einer Rinderleber mit einem Titanmesser ein Stück abgetrennt, im gleichen Gerät zerkleinert und dann zusätzlich dreimal (für die Dauer von je zwei Minuten) mit den rotierenden Hackmessern weiter zerkleinert. Proben von 50 g wurden nach jeder der vier Bearbeitungsstufen gezogen. Als Gegenprobe wurde ein weiteres Stück des gleichen Processus caudatus asserviert, diese Probe blieb unbearbeitet.

Alle Proben wurden in gereinigte Polyethylenbeutel verbracht und lyophilisiert. Die getrockneten Proben wurden in einer Vibrationskugelmühle gemahlen (Mahlschale und Kugel aus Achat). Aus jeder Probe wurden 5 Anteile mit einer Trockenmasse von ca. 100 mg in "Eppendorf-Reaktionsgefäße" aus Polyethylen eingewogen, anschließend das Gefäß verschweißt; diese 5 Teilproben bildeten einen Probensatz. Für die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) wurden Proben, Leergefäße, Probenaliquote des zertifizierten Referenzmaterials NBS 1577 "Bovine Liver" sowie primäre Standardlösungen im Neutronenfluß aktiviert.

Die Bestimmung der Konzentrationen mehrerer Elemente festigt die Aussagen über den erreichten Vermischungsgrad; Reagenzzusätze als mögliche Störquellen entfallen. Die Analysendaten sollen über die Elementverteilung in den einzelnen Probensätzen informieren; unterschiedliche Konzentrationen innerhalb der Probensätze bedeuten ungleichmäßige Verteilung oder punktuelle Kontamination des Probengutes. Konzentrationsdifferenzen zwischen den Probensätzen weisen auf Belastung durch intensivere Be-

arbeitung und dabei erfolgter Kontamination hin.

Na, K, Cl, Cu, Rb und Zn bilden Gruppe 1, Fe, Cr und Ti Gruppe 2 (nur für diese Elemente waren die Zählraten auswertbar). Für alle Probensätze stimmten Mittelwerte sowie Standardabweichungen der Konzentrationen der Elemente der Gruppe 1 gut mit den Kennwerten des zertifizierten Referenzmaterials "Rinderleber" überein (NBS, 1977), es hat also keine Hinweise auf Entmischungen oder Sekundärkontamination gegeben.

Die Ergebnisse für die zweite Elementgruppe ließen vereinzelt Konzentrationsspitzen für Eisen (474 mg/kg) und für Chrom (73 mg/kg) erkennen; in den Gegenproben (unbearbeitete Leber) war die Eisenkonzentration konstant 170 mg/kg, die Zählraten für Chrom und Titan waren für eine Quantifizierung zu gering.

Nach eigenen Plänen wurde dann ein Zerkacker für Weichgewebe unter Berücksichtigung spurenanalytischer Anforderungen entwickelt (Abb. 3).



Abbildung 3. Zerkacker-Modelle

Der Zerkleinerungsbehälter, in dem die Gewebeprobe zerkhackt wird, ist aus höchst abriebfestem Plastikmaterial hergestellt, das keine Zumischung von Cadmium- oder Bleiverbindungen enthält. Die Hackmesser sowie alle Nieten zu deren Fixierung sind aus Reintitan gefertigt (DIN 17 850). Der Zerkleinerungsraum ist so konstruiert, daß das Probengut keinen Kontakt zu anderen ungeprüften Geräteteilen hat.

Mit dieser Zerkhackvorrichtung wurde ein weiterer Anteil des Processus caudatus der o.a. Rinderleber bearbeitet. Der Versuchsablauf blieb unverändert, die Proben wurden gleichzeitig mit den Proben des vorangegangenen Versuchs aktiviert und analysiert.

Die Resultate für die erste Elementgruppe blieben unverändert, in der zweiten Gruppe traten für Eisen und Chrom keine Spitzenwerte auf; die Zählraten für Titan, aber auch für Chrom blieben für alle Belastungsstufen unter der Nachweisgrenze.

Aus den Resultaten dieser Vorversuchsreihe wird abgeleitet:

1. Es sind keine Anhaltspunkte für Entmischung bei Bearbeitung von Leberstücken mit den beiden Zerkhacker-Apparaturen zu erkennen.
2. Es erhärtet sich der Verdacht, daß handelsübliche Geräte beim Zerkleinern von Probenmaterial Sekundärkontamination verursachen.
3. Die Verwendung der Sekundärkontaminationen minimierenden Eigenentwicklung ist gerechtfertigt.

Etwaige Cadmium- und Bleikontaminationen der Probe durch das selbstentwickelte Arbeitsgerät sollten aufgedeckt werden. Dazu dienten 400 g Muskelgewebe (Schwein, *M. longissimus*), das bekanntlich geringe Cadmium- und Bleibelastung zeigt, als Testmaterial. Eine nicht zerkleinerte Kontrollprobe wurde zurückgelassen, das restliche Fleisch wurde drei Minuten zerkleinert, dann die erste Verlaufsprobe entnommen. Das verbleibende Fleisch wurde drei weiteren Zerkleinerungsbehandlungen von je 2 Minuten Dauer ausgesetzt. Nach jedem neuerlichen Zerkleinerungsschritt wurde eine Probe von ca. 10 g gezogen, das restliche Hack gefroren. Die Zwischenfrierung sollte einen möglichen Abrieb verstärken. Anschließend wurden Anteile der lyophilisierten und in Achat gemahlten Proben mit SS-ZAAS auf Cadmium und Blei untersucht. Die zunehmende Bearbeitungsdauer ließ keinen Anstieg dieser Schwermetallkonzentrationen erkennen, auch Hinweise auf punktuelle Sekundärkontamination fehlten.

**ANHANG 4: Datenkörper und Zwischenergebnisse der Explorativen Datenanalyse
(zu III.B.2)**

Liste der aufgeführten Tabellen:

Tabelle 4 . Datenkörper

Tabelle 5 . Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen:
Pearson-Korrelationskoeffizient (r_p),
p-Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

Tabelle 6 . Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen:
Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s),
p-Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

Tabelle 7 . Logarithmierte Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen:
Pearson-Korrelationskoeffizient (r_p),
p-Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

Tabelle 8 . Logarithmierte Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen:
Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s),
p -Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

Tabelle 4 . Datenkörper

Umwelt- und Lebensmittelmonitoring
n = 83 Analysenergebnisse - Rohdaten

OBS	LKRS	GMD	TIERN	RASSE	ALTER	LI	MIKG	FEKG	PROKG	K	PB	CD	UF
1	190	154	1	2	6.1	2.5	2735	101	88	4	1.17040	3.7100	0
2	190	145	2	2	5.6	2.9	4554	165	154	4	1.47400	5.5127	1
3	190	133	3	2	3.7	0.8	4801	212	186	1	0.64860	3.4490	1
4	190	140	4	2	9.2	6.5	5878	205	196	6	0.98243	3.8768	1
5	190	114	5	2	11.0	.	3500	.	.	.	1.40220	6.3650	0
6	190	154	7	2	7.0	.	.	.	.	.	0.57740	5.9590	0
7	190	154	8	2	13.0	.	5000	.	.	.	0.73000	4.0315	0
8	190	118	9	11	4.5	0.8	4276	150	153	1	0.64517	1.3918	0
9	190	159	10	1	6.0	.	.	.	.	.	0.61240	2.3175	1
10	180	129	11	2	5.0	.	2500	.	.	.	0.59950	3.2683	0
11	190	154	12	2	13.0	.	4500	.	.	.	1.07150	10.7455	0
12	190	118	13	2	5.5	.	3500	.	.	.	0.74220	2.3860	0
13	777	173	14	2	5.0	0.8	4587	174	143	1	0.97880	3.6698	1
14	190	130	15	1	5.0	.	4000	.	.	.	0.96100	4.4040	0
15	190	160	16	1	10.2	7.3	4844	193	161	7	0.52380	12.2390	0
16	190	117	17	2	14.0	10.9	4614	179	.	11	0.70300	5.2833	0
17	190	140	18	2	3.5	.	4000	.	.	.	0.85280	2.0483	0
18	190	118	19	1	6.0	.	4500	.	.	.	0.60920	2.0940	0
19	190	100	21	2	6.2	3.2	3727	153	124	3	0.67580	.	0
20	190	133	22	2	4.0	.	.	.	.	.	0.42520	1.8983	0
21	190	118	23	2	8.0	5.0	4311	170	141	5	0.68420	3.1460	0
22	190	140	25	1	9.0	6.3	5935	212	198	6	0.51520	1.9060	1
23	190	140	26	2	5.0	.	5000	.	.	.	0.63317	3.1353	0
24	190	140	27	2	6.0	2.4	4037	147	127	3	0.92080	3.6293	1
25	180	113	29	2	4.0	.	4000	.	.	.	0.60440	1.7822	0
26	180	129	31	2	4.5	0.8	4228	173	144	1	0.80220	.	1
27	190	143	32	2	6.0	.	4000	.	.	.	1.08317	7.8803	0
28	190	133	33	2	3.1	0.3	1390	47	41	1	0.56520	2.0177	0
29	190	154	34	2	10.2	6.1	3682	124	119	6	0.70120	.	0
30	190	143	35	1	5.6	.	4400	.	.	.	0.48320	2.7977	0
31	190	111	36	2	10.2	7.2	5099	204	182	8	0.47900	1.6535	0
32	190	100	38	6	7.6	2.4	4303	175	129	4	0.82560	5.2235	1
33	190	154	39	2	3.0	.	.	.	.	.	0.93880	3.1402	0
34	190	154	40	2	5.6	.	4000	.	.	.	1.04260	2.7977	0
35	180	113	41	2	10.1	.	3600	.	.	.	0.89340	10.8945	0
36	190	154	42	2	6.3	3.2	4774	165	159	4	0.69260	3.2180	0
37	190	133	43	2	8.5	4.5	3695	151	134	3	1.10640	8.2632	0
38	190	154	44	62	11.0	.	3800	.	.	.	0.97540	3.2230	0
39	190	140	45	2	11.0	.	4200	.	.	.	0.73740	5.3300	0
40	777	173	47	2	6.5	.	.	.	.	.	1.18200	4.1258	1
41	190	154	48	2	5.2	2.6	4004	182	145	3	0.94620	4.0710	0
42	190	160	50	13	13.5	.	4000	.	.	.	0.90260	11.2765	0
43	190	160	51	2	6.0	.	4500	.	.	.	0.88000	3.7788	0
44	190	117	52	2	5.6	2.4	3577	146	120	3	0.94940	4.8445	0
45	190	154	54	2	9.0	.	3500	.	.	.	0.92340	5.1687	0
46	190	133	55	2	12.0	.	4500	.	.	.	1.12780	6.4703	0
47	190	117	58	2	6.0	3.3	4606	171	147	4	1.11520	.	0
48	190	143	59	2	7.0	.	3000	.	.	.	0.59260	3.7440	0
49	777	173	62	2	11.1	8.4	4240	156	140	8	1.00700	12.6400	1
50	190	160	63	2	9.3	6.1	5337	255	186	7	0.98800	1.4750	0
51	190	130	64	1	6.6	0.8	4482	155	135	1	0.97300	1.4730	0
52	190	151	67	2	7.1	4.5	3933	143	132	5	0.79720	8.2132	0
53	190	154	68	2	11.8	8.5	3611	157	132	8	0.76920	12.5275	0
54	190	140	69	2	4.1	0.8	4304	158	152	1	0.70600	.	1
55	190	160	71	2	10.5	7.7	5201	203	181	8	0.67120	11.1005	0
56	190	117	72	2	13.0	.	3000	.	.	.	1.63300	14.2520	0
57	190	133	74	2	10.0	7.3	3852	150	129	8	1.26600	4.3080	0
58	190	143	76	2	3.0	.	4000	.	.	.	0.58860	4.3300	0
59	190	145	77	72	9.3	6.5	4383	165	148	6	0.95420	9.1118	0
60	190	154	78	2	5.5	.	3000	.	.	.	0.93980	2.4330	1

Umwelt- und Lebensmittelmonitoring
n=83 Analysenergebnisse - Hilfsgrößen

OBS	REGION	ALTERKL	ALTD	LLMI	LLFE	LLPRO	LLMIKL	LLFEKL	LLPROKL
1	4	2	6	9299.0	343.4	299.2	1	1	1
2	3	2	5	13206.6	478.5	446.6	2	2	2
3	1	1	3	4801.0	212.0	186.0	1	1	1
4	1	2	9	38207.0	1332.0	1274.0	3	3	3
5	2	3	11	29050.0	.	.	2	.	.
6	4	2	7	.	.	.	.	.	.
7	4	3	13	51500.0	.	.	3	.	.
8	2	1	4	7696.8	270.0	275.4	1	1	1
9	.	2	6	.	.	.	.	.	.
10	3	1	5	5750.0	.	.	1	.	.
11	4	3	13	46350.0	.	.	3	.	.
12	2	2	5	9800.0	.	.	1	.	.
13	2	1	5	10550.1	400.2	328.9	2	2	1
14	1	1	5	9200.0	.	.	1	.	.
15	3	3	10	36330.0	1447.5	1207.5	3	3	3
16	3	3	14	52138.2	2022.7	.	3	3	.
17	1	1	3	3200.0	.	.	1	.	.
18	2	2	6	14850.0	.	.	2	.	.
19	1	2	6	13044.5	535.5	434.0	2	2	2
20	1	1	4	.	.	.	.	.	.
21	2	2	8	22848.3	901.0	747.3	2	2	2
22	1	2	9	37390.5	1335.6	1247.4	3	3	3
23	1	1	5	11500.0	.	.	2	.	.
24	1	2	6	13322.1	485.1	419.1	2	2	2
25	.	1	4	5200.0	.	.	1	.	.
26	3	1	4	7610.4	311.4	259.2	1	1	1
27	2	2	6	13200.0	.	.	2	.	.
28	1	1	3	556.0	18.8	16.4	1	1	1
29	4	3	10	27615.0	930.0	892.5	2	2	2
30	2	2	5	12760.0	.	.	2	.	.
31	1	3	10	38242.5	1530.0	1365.0	3	3	3
32	1	2	7	21084.7	857.5	632.1	2	2	2
33	4	1	3	.	.	.	.	.	.
34	4	2	5	11600.0	.	.	2	.	.
35	.	3	10	26640.0	.	.	2	.	.
36	4	2	6	17186.4	594.0	572.4	2	2	2
37	1	2	8	21431.0	875.8	777.2	2	2	2
38	4	3	11	31540.0	.	.	3	.	.
39	1	3	11	34860.0	.	.	3	.	.
40	2	2	6	.	.	.	.	.	.
41	4	2	5	10010.0	455.0	362.5	2	2	1
42	3	3	13	43200.0	.	.	3	.	.
43	3	2	6	14850.0	.	.	2	.	.
44	3	2	5	10373.3	423.4	348.0	2	2	1
45	4	2	9	22050.0	.	.	2	.	.
46	1	3	12	41850.0	.	.	3	.	.
47	3	2	6	15199.8	564.3	485.1	2	2	2
48	2	2	7	12900.0	.	.	2	.	.
49	2	3	11	35616.0	1310.4	1176.0	3	3	3
50	3	2	9	35224.2	1683.0	1227.6	3	3	3
51	1	2	6	17479.8	604.5	526.5	2	2	2
52	1	2	7	17305.2	629.2	580.8	2	2	2
53	4	3	11	32860.1	1428.7	1201.2	3	3	3
54	1	1	4	6025.6	221.2	212.8	1	1	1
55	3	3	10	40567.8	1583.4	1411.8	3	3	3
56	3	3	13	30900.0	.	.	3	.	.
57	1	2	10	28119.6	1095.0	941.7	2	3	2
58	2	1	3	1200.0	.	.	1	.	.
59	3	2	9	28927.8	1089.0	976.8	2	3	2
60	4	2	5	8400.0	.	.	1	.	.

Fortsetzung der Tabelle 4

OBS	LKRS	GMD	TIERN	RASSE	ALTER	LI	MIKG	FEKG	PROKG	K	PB	CD	UF
61	190	117	79	2	4.3	0.8	3686	152	117	.	0.83820	4.3880	0
62	180	132	80	2	4.2	0.8	4510	194	175	1	0.68200	1.8733	0
63	777	173	81	2	4.4	0.8	3750	137	127	1	0.74760	6.4405	1
64	190	160	82	2	4.5	.	5500	.	.	.	0.77420	3.0663	0
65	777	173	83	2	7.5	3.7	5709	221	186	4	0.72560	6.8125	1
66	190	160	84	2	10.0	.	.	.	.	.	1.00025	13.6532	0
67	190	133	85	2	6.1	3.2	4491	181	160	4	0.92660	4.9400	1
68	190	143	86	2	10.3	7.3	5232	213	167	8	0.76260	12.3193	1
69	190	154	87	2	10.0	.	4500	.	.	.	1.63740	5.0730	0
70	190	154	88	2	9.5	.	3500	.	.	.	1.47040	12.3460	1
71	180	112	89	2	7.0	.	3800	.	.	.	0.91240	4.4212	0
72	190	140	90	2	3.0	.	3500	.	.	.	1.17220	3.5943	0
73	190	118	91	2	13.0	.	4000	.	.	.	.	3.6372	0
74	190	154	92	2	4.0	.	.	.	.	.	0.82740	2.4765	0
75	190	100	93	2	3.9	0.8	3975	141	119	1	1.24580	2.2988	0
76	180	112	95	2	4.9	2.6	3230	113	111	1	1.10120	6.3410	0
77	190	154	96	2	7.0	.	4500	.	.	.	.	5.0113	0
78	190	151	97	7	5.5	.	3000	.	.	.	1.17540	8.2088	0
79	190	114	98	2	10.0	.	4000	.	.	.	1.29960	8.0310	0
80	190	145	99	2	7.0	.	3800	.	.	.	1.32820	5.4685	0
81	190	114	100	2	5.0	.	3800	.	.	.	0.73720	.	0
82	190	117	101	2	9.0	6.2	4062	163	137	7	1.03880	3.8743	0
83	190	145	103	2	8.0	.	5000	.	.	.	0.17600	6.9188	0

OBS	REGION	ALTERKL	ALTD	LLMI	LLFE	LLPRO	LLMIKL	LLFEKL	LLPROKL
61	3	1	4	5897.6	243.2	187.2	1	1	1
62	3	1	4	6765.0	291.0	235.5	1	1	1
63	2	1	4	6375.0	232.9	215.9	1	1	1
64	3	1	4	9900.0	.	.	1	.	.
65	2	2	7	27403.2	1060.8	892.8	2	3	2
66	3	2	10	.	.	.	.	.	.
67	1	2	6	15269.4	615.4	544.0	2	2	2
68	2	3	10	39763.2	1618.8	1269.2	3	3	3
69	4	2	10	32850.0	.	.	3	.	.
70	4	2	9	23800.0	.	.	2	.	.
71	3	2	7	16340.0	.	.	2	.	.
72	1	1	3	1050.0	.	.	1	.	.
73	2	3	13	41200.0	.	.	3	.	.
74	4	1	4	.	.	.	.	.	.
75	1	1	3	4770.0	169.2	142.8	1	1	1
76	3	1	4	7106.0	248.6	244.2	1	1	1
77	4	2	7	19350.0	.	.	2	.	.
78	1	2	5	8400.0	.	.	1	.	.
79	2	2	10	29200.0	.	.	2	.	.
80	3	2	7	16340.0	.	.	2	.	.
81	2	1	5	8740.0	.	.	1	.	.
82	3	2	9	25590.6	1026.9	863.1	2	3	2
83	3	2	8	26500.0	.	.	2	.	.

Tabelle 5. Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen

Pearson Korrelationskoeffizient $r(r_p)$,
p -Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

(zu III. B. 2.3.4 und III.B.2.3.5.2.1.3)

MIKG	0.22804 0.1232 47									
FEKG	0.40490 0.0766 20	0.92999 0.0001 20								
PROKG	0.47649 0.0392 19	0.97715 0.0001 19	0.95294 0.0001 19							
AK	0.58905 0.0063 20	0.37622 0.1021 20	0.39529 0.0845 20	0.50634 0.0270 19						
PB	0.25837 0.0700 50	-0.08721 0.5689 45	-0.05363 0.8223 20	-0.08000 0.7448 19	-0.16507 0.4868 20					
CD	0.56067 0.0001 48	-0.14460 0.3549 43	-0.17070 0.5124 17	-0.10883 0.6883 16	0.19039 0.4642 17	0.39096 0.0072 46				
ALTD	0.99701 0.0001 52	0.22701 0.1249 47	0.40825 0.0132 20	0.47892 0.0380 19	0.59191 0.0060 20	0.24741 0.0832 50	0.55173 0.0001 48			
LLMI	0.96428 0.0001 47	0.41416 0.0038 47	0.54389 0.0029 20	0.64405 0.0029 19	0.56720 0.0091 20	0.13773 0.3669 45	0.39239 0.0093 43	0.96282 0.0001 47		
LLFE	0.94573 0.0001 20	0.58345 0.0069 20	0.60795 0.0045 20	0.66173 0.0020 19	0.58925 0.0063 20	-0.26374 0.2612 20	0.18040 0.4884 17	0.94436 0.0001 20	0.98769 0.0001 20	
LLPRO	0.95213 0.0001 19	0.56743 0.0113 19	0.58704 0.0082 19	0.64419 0.0029 19	0.92816 0.0001 19	-0.24799 0.3060 19	0.21496 0.4240 16	0.94970 0.0001 19	0.99721 0.0001 19	0.98866 0.0001 19
ALTER	MIKG	FEKG	PROKG	AK	LOGPB	LOGCD	ALTD	LLMI	LLFE	

Tabelle 6. Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen
Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s),
p -Werte für Test auf Unkorreliertheit,
Anzahl der Beobachtungspaare

(zu III.B.2.3.4)

MIKG	0.18525 0.2125 47									
FEKG	0.36179 0.1170 20	0.87368 0.0001 20								
PROKG	0.42468 0.0699 19	0.92362 0.0001 19	0.93240 0.0001 19							
AK	0.71322 0.0004 20	0.28533 0.2227 20	0.29607 0.2050 20	0.48020 0.0374 19						
LOGPB	0.19268 0.1801 50	-0.15163 0.3201 45	-0.26015 0.2680 20	-0.20281 0.4050 19	-0.09358 0.6948 20					
LOGCD	0.58484 0.0001 48	-0.19419 0.2121 43	-0.37500 0.1380 17	-0.40324 0.1214 16	-0.04941 0.8515 17	0.39513 0.0066 46				
ALTD	0.99556 0.0001 52	0.19272 0.1943 47	0.38850 0.0905 20	0.43826 0.0605 19	0.72544 0.0003 20	0.18333 0.2025 50	0.58279 0.0001 48			
LLMI	0.97318 0.0001 47	0.38161 0.0081 47	0.50226 0.0240 20	0.58033 0.0092 19	0.71870 0.0004 20	0.16061 0.2919 45	0.47321 0.0014 43	0.96967 0.0001 47		
LLFE	0.96502 0.0001 20	0.55038 0.0119 20	0.55338 0.0114 20	0.62862 0.0039 19	0.71793 0.0004 20	-0.17895 0.4503 20	0.08824 0.7363 17	0.96708 0.0001 20	0.99398 0.0001 20	
LLPRO	0.97148 0.0001 19	0.45088 0.0527 19	0.48070 0.0372 19	0.58911 0.0080 19	0.91854 0.0001 19	-0.15439 0.5280 19	0.05000 0.8541 16	0.96863 0.0001 19	0.99649 0.0001 19	0.99298 0.0001 19
	ALTER	MIKG	FEKG	PROKG	AK	LOGPB	LOGCD	ALTD	LLMI	LLFE

Tabelle 7. Logarithmierte Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen
 Pearson Korrelationskoeffizient (r_p),
 p - Werte für Test auf Unkorreliertheit,
 Anzahl der Beobachtungspaare
 (zu III.B.2.3.4)

MIKG	0.22804 0.1232 47									
FEKG	0.40490 0.0766 20	0.92999 0.0001 20								
PROKG	0.47649 0.0392 19	0.97715 0.0001 19	0.95294 0.0001 19							
AK	0.58905 0.0063 20	0.37622 0.1021 20	0.39529 0.0845 20	0.50634 0.0270 19						
LOGPB	0.24081 0.0921 50	-0.06314 0.6803 45	-0.03291 0.8904 20	-0.06989 0.7762 19	-0.16866 0.4772 20					
LOGCD	0.55340 0.0001 48	-0.13058 0.4039 43	-0.26370 0.3064 17	-0.19994 0.4578 16	0.02962 0.9102 17	0.42977 0.0029 46				
ALTD	0.99701 0.0001 52	0.22701 0.1249 47	0.40825 0.0739 20	0.47892 0.03830 19	0.59191 0.0060 20	0.22660 0.1135 50	0.54879 0.0001 48			
LLMI	0.96428 0.0001 52	0.41416 0.0038 47	0.54389 0.0132 20	0.64405 0.0029 19	0.56720 0.0091 20	0.12201 0.4246 45	0.38218 0.0114 43	0.96282 0.0001 47		
LLFE	0.94573 0.0001 20	0.58345 0.0069 20	0.60795 0.0045 20	0.66173 0.0020 19	0.58925 0.0063 20	-0.25474 0.2784 20	0.06306 0.8100 17	0.94436 0.0001 20	0.98769 0.0001 20	
LLPRO	0.95213 0.0001 19	0.56743 0.0113 19	0.58704 0.0082 19	0.64419 0.0029 19	0.92816 0.0001 19	-0.25221 0.2976 19	0.03313 0.9032 16	0.94970 0.0001 19	0.99721 0.0001 19	0.98866 0.0001 19
	ALTER	MIKG	FEKG	PROKG	AK	LOGPB	LOGCD	ALTD	LLMI	LLFE

Tabelle 8. Logarithmierte Cadmium- und Bleikonzentrationen der Nierenrinde und vermutete Störgrößen
 Spearman-Rangkorrelationskoeffizient (r_s),
 p-Werte für Test auf Unkorreliertheit,
 Anzahl der Beobachtungspaare
 (zu III.B.2.3.4)

MIKG	0.18525 0.2125 47									
FEKG	0.36179 0.1170 20	0.87368 0.0001 20								
PROKG	0.42468 0.0699 19	0.92362 0.0001 19	0.93240 0.0001 19							
AK	0.71322 0.0004 20	0.28533 0.2227 20	0.29607 0.2050 20	0.48020 0.0374 19						
PB	0.19263 0.1801 50	-0.15163 0.3201 45	-0.26015 0.2680 20	-0.20281 0.4050 19	-0.09358 0.6948 20					
CD	0.58484 0.0001 48	-0.19419 0.2121 43	-0.37500 0.1380 17	-0.40324 0.1214 16	-0.04911 0.8515 17	0.39513 0.0066 46				
ALTD	0.99556 0.0001 52	0.19272 0.1943 47	0.38850 0.0905 20	0.43826 0.0605 19	0.72544 0.0003 20	0.18333 0.2025 50	0.58279 0.0001 48			
LLMI	0.97318 0.0001 47	0.38161 0.0081 47	0.50226 0.0240 20	0.58033 0.0092 19	0.71870 0.0004 20	0.16061 0.2919 45	0.47321 0.0014 43	0.96967 0.0001 47		
LLFE	0.96502 0.0001 20	0.55038 0.0119 20	0.55338 0.0114 20	0.62862 0.0039 19	0.71793 0.0004 20	-0.17895 0.4503 17	0.08824 0.7363 20	0.96708 0.0001 20	0.99398 0.0001 20	
LLPRO	0.97148 0.0001 19	0.45088 0.0527 19	0.48070 0.0372 19	0.58911 0.0080 19	0.91854 0.0001 19	-0.15439 0.5280 19	0.05000 0.8541 16	0.96863 0.0001 19	0.99649 0.0001 19	0.99298 0.0001 19
	ALTER	MIKG	FEKG	PROKG	AK	PB	CD	ALTD	LLMI	LLFE

ANHANG 5: Herstellung des Referenzmaterials "Rinder-Zahn" Lectures (zu III.B.1.1 und III.B.3.1.2)

Bovine teeth and meat powder — two new biological reference materials

C. Dirscherl¹, P. Schramel², M. Gallorini³, E. Orvini³, and H. Muntau⁴

¹ Institute of Hygiene and Technology of Food of Animal Origin, Ludwig-Maximilians-University, Veterinärstrasse 13, D-8000 München 22, Federal Republic of Germany

² Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (GSF), D-8046 Neuherberg, Federal Republic of Germany

³ University of Pavia, I-27100 Pavia, Italy

⁴ Commission of the European Communities, Joint Research Center — Ispra Establishment, Ispra, Italy

Summary. The preparation of a bovine teeth powder and a bovine muscle powder is reported; they are further presented as possible reference materials. Applying a range of different techniques, the concentrations of a broad spectrum of trace elements could be determined.

The bovine teeth were carefully cleaned, smashed into pieces and all soft tissue was removed. A combination of agate planetary mill and zirconium dioxide balls was used for grinding (Fig. 2).

Background

Metals, disseminated throughout the technosphere (Fig. 1), reach the foodchain either via waste water route or by atmospheric fallout, both dry and wet. Biomagnification occurs during transport along the foodchain and in the last years foodstuff of animal origin has very often been found to contain extremely high toxic element concentrations.

It is intended to monitor the toxic metal load of cattle in the future and a pilot project on lead and cadmium has been established by the Institute of Hygiene and Technology of Foods of Animal Origin, University of Munich.

The organs selected as „indicators“ include kidney, liver, muscle and teeth. Reliable measurements of lead and cadmium on a routine basis in these matrices require the employment of appropriate reference materials which are, with the exception of NBS bovine liver, not yet commercially available.

On behalf of the Community Bureau of Reference (BCR) the J. R. C. Ispra prepared a series of reference materials including kidney, liver and muscle, which soon will appear on the market (Table 1). The missing material, bovine teeth, had especially to be prepared and was complemented by an additional muscle material which was deliberately selected to correspond to analytical situations where severely contaminated samples are analyzed.

Preparation of the materials

The meat material was obtained in form of a homogenate thanks to the courtesy of a major food company, which discarded the material due to strong contamination of unknown origin.

After freeze-drying the material was ground in an agate planetary mill, sieved through a nylon sieve and the fraction < 125 µm collected, homogenized and bottled according to the JRC Ispra standard procedures.

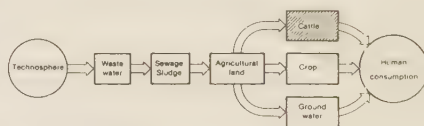


Fig. 1. Agricultural contaminant transfer scheme

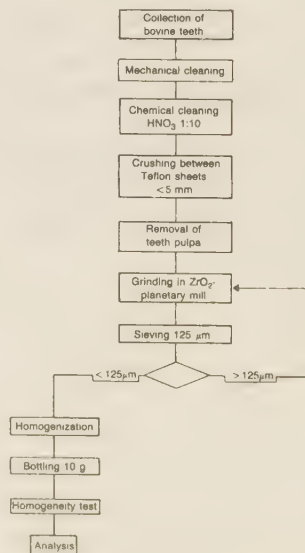


Fig. 2. Production of bovine teeth reference material

Table 1. Homogeneity test by X-ray fluorescence spectroscopy

Bovine teeth	Meat powder			
	RSD I [%]	RSD II [%]	RSD I [%]	RSD II [%]
Ca	0.60	1.16	0.40	1.87
P	0.35	0.35	0.80	2.80
K	1.40	2.19	0.40	0.30
Zn	0.85	1.40	0.70	1.60
Fe	1.85	2.40	1.80	1.50
Br	—	—	0.60	1.90

RSD I Method error

RSD II Total error, including inhomogeneity

Table 2. BCR meat reference materials*

Certified values and 95% confidence intervals

	CRM 184 bovine muscle	CRM 185 bovine liver	CRM 186 pig kidney
Cd	13 ± 2 ng/g	298 ± 25 ng/g	2.71 ± 0.15 µg/g
Pb	239 ± 11 ng/g	501 ± 27 ng/g	306 ± 11 ng/g
Hg	2.6 ± 0.6 ng/g	44 ± 3 ng/g	1.97 ± 0.04 µg/g
As	—	24 ± 3 ng/g	63 ± 9 ng/g
Se	183 ± 12 ng/g	446 ± 13 ng/g	10.3 ± 0.5 µg/g
Cu	2.36 ± 0.06 µg/g	189 ± 4 µg/g	31.9 ± 0.4 µg/g
Zn	166 ± 3 µg/g	142 ± 3 µg/g	128 ± 3 µg/g
Fe	79 ± 2 µg/g	213 ± 5 µg/g	299 ± 10 µg/g
Mn	334 ± 28 ng/g	9.3 ± 0.3 µg/g	8.5 ± 0.3 µg/g

* Report EUR 10618. EN (1986)

Results

The preliminary homogeneity study using X-ray fluorescence spectroscopy showed no significant evidence of heterogeneities for the elements considered (Table 2).

Additional elements, as shown in Table 3, were determined independently from 5 different bottles and the analyti-

Table 3. Element concentration measured in bovine teeth and meat powder

Element	Method	Concentration [mg · kg ⁻¹]			
		Bovine teeth		Meat powder	
Fe	DCP	4.7	± 0.5	880	± 28
Mg	ICP	7412	± 330	2618	± 33
Zn	ICP	87	± 2	65	± 2
Al	DCP	115	± 2	675	± 20
Mn	ICP	1.5	± 0.04	28	± 2
Ni	ICP	1.8	± 0.3	28	± 2
Sr	ICP	107	± 4	32	± 2
Cu	ICP	0.17	± 0.03	4.6	± 0.5
Cd	DPASV	0.049	± 0.008	0.16	± 0.03
Cr	RNAA	0.57	± 0.03	1.7	± 0.4
Co	NAA	0.05	± 0.02	2.0	± 0.3
Se	RNAA	1.3	± 0.6	2.4	± 0.4
Pb	DPASV	3.0	± 0.3	1.9	± 0.3
Hg	CVAAS	0.010	± 0.005	0.29	± 0.04

cal uncertainties presented show no sign of uneven distribution of trace constituents.

Very little is known about the trace element content of bovine teeth, though the matrix structure suggests exceptional accumulation potential for divalent trace elements. The trace element data reported here confirm the expected lead accumulation, while cadmium and mercury were surprisingly low.

The meat material shows a rather unusual composition with respect to trace elements, but nevertheless the monitoring elements lead and cadmium as well as other important elements such as selenium and mercury fit very well into the series of the BCR reference materials.

Acknowledgement. Thanks are due to Mr. H. Rattenhuber for collecting and cleaning the teeth.

Received November 7, 1986

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. L. Kotter, Vorstand des Instituts für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs der Universität München, für Überlassung des Themas, ausgezeichnete Arbeitsbedingungen und die Korrektur der Arbeit,

den Herren Priv.-Doz. Dr. Dr.habil. H. Schmidt und Dr. J. Klein, Mitarbeiter des Instituts, für wertvolle wissenschaftliche Anregungen,

Herrn Professor Dr. S. Schach, Fachbereich Statistik, Universität Dortmund, und seinem Mitarbeiter Herrn Dr. L. Kreienbrock für die intensive statistische Beratung,

Herrn Professor Dr. K. Osterkorn, Institut für Tierzucht und Tierhygiene der Universität München, für kritische Korrektur des statistischen Teils der Arbeit, und Herrn H. Stanglmaier für die EDV-Unterstützung,

Herrn Dr. H. Muntau, Chemistry Division der gemeinsamen Forschungsstelle Ispra der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, für die großzügige Bereitstellung eines SS-ZAAS-Meßplatzes zur Durchführung der Routineanalysen sowie die wertvolle Einweisung in analytische Qualitätskontrolle und die Technik der Referenzmaterial-Herstellung,

Herrn Dr. M. Stoeppler, Kernforschungsanlage Jülich, und seinen Mitarbeitern Frau C. Mohl und Herrn F. Backhaus für die Einführung in die Probleme der Spurenanalytik und der Probenvorbereitung,

Herrn Dr. P. Schramel, Leiter der Gruppe Element-Analytik der GSF und Frau S. Hasse für die Durchführung von Kontroll-Analysen zur analytischen Qualitätssicherung sowie

den Mitarbeitern des Instituts, Herrn H. Rattenhuber für die Unterstützung bei der Probennahme, Frau C. Piller für Mitwirkung bei den Kontrollanalysen und Frau M. Schmidt für bibliographische Hilfen.

LEBENS LAUF

Cyrril Franz Robert Dirscherl

geb. am 12.01.1955 in München
als Sohn des Arztes Dr. med. Franz Paul Dirscherl und seiner Ehefrau
Luitgart, geb. Weiß

Schulbildung 1961 - 1965 Volksschule an der Buttermelcher/Klenzestraße, München
 1965 - 1974 Wilhelms-Gymnasium, München
 1974 Reifeprüfung in München

Wehrdienst 1974-1976

Studium der Tiermedizin
 1977-1979 Università degli Studi di Milano
 ab WS 1979/1980 Ludwig-Maximilians-Universität München

Approbation 14.04.1984

Wissenschaftliche Tätigkeit
 Seit 01.07.1984 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für
 Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs
 der Tierärztlichen Fakultät der Universität München

